

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ИНФОРМАТИКИ,
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ И АВТОМАТИЗАЦИИ

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
им. М. В. КЕЛДЫША

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Физико- химические свойства вещества

Ответственные редакторы
академик А. А. САМАРСКИЙ
доктор физико-математических наук
Н. Н. КАЛИТКИН



МОСКВА «НАУКА» 1989

УДК 519.622.2+539.1.01+539.2

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ: ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ

А. А. Валуев, Г. Э. Норман, В. Ю. Подлипчук

Введение

В последние тридцать лет широкое распространение в статистической физике получил метод молекулярной динамики (ММД), основанный на численном интегрировании уравнений движения Ньютона для системы N частиц (N выбирается обычно в пределах от нескольких десятков до нескольких тысяч) с заданным законом межчастичного взаимодействия. Дальнейшая процедура получения наблюдаемых физических величин состоит в статистической обработке (усреднении) определенных функций от микропеременных — координат $r(t)$ и скоростей $v(t)$ частиц системы. ММД успешно применяется для расчета термодинамических и транспортных (в том числе нелинейных) свойств, структуры, временных корреляционных функций, а также некоторых релаксационных процессов для самых разнообразных молекулярных систем (включая полимеры и жидкие кристаллы), обладающих различными потенциалами межчастичного взаимодействия и находящихся в разных агрегатных состояниях [1—23].

Безусловная практическая работоспособность метода и простота лежащих в его основе посылок, казалось бы, не оставляют места для сомнений в его теоретической обоснованности. Поэтому теории ММД до последнего времени практически не уделялось внимания.

Однако теория ММД заслуживает специального рассмотрения по следующим причинам. Уравнения движения в ММД решаются численно, что приводит к погрешностям в рассчитанных траекториях частиц. Известно также, что молекулярно-динамические системы относятся к системам с сильной локальной неустойчивостью. Поэтому постоянное воздействие малых возмущений (погрешностей) в процессе решения приводит к экспоненциальному уходу рассчитанной фазовой траектории от точного решения уравнений движения при заданных начальных условиях. На это обстоятельство, по-видимому, впервые обратил внимание Шноль [24]. Для проведения статистически достоверного усреднения в ММД требуется получать решение за времена, много большие времени корреляции в системе. Получаемая за такие времена численная траектория отнюдь не соответствует единственной точной динамической траектории для данных начальных условий и с точки зрения теории численных методов решения дифференциальных уравнений метод, приводящий к таким результатам, совершенно неприемлем. Тем не менее ре-

зультаты, получаемые с помощью ММД, прекрасно согласуются с экспериментальными данными и отдельными аналитическими результатами, а также в высокой степени устойчивы к изменению схем и шага численного интегрирования, т. е. к характеру и величине погрешностей.

Кроме того, наличие ошибок численного интегрирования приводит к необратимости молекулярно-динамических траекторий [25, 26], а возможно, и самих эффективных уравнений движения. Это ставит ряд новых вопросов, в частности вопрос о симметрии кинетических коэффициентов, получаемых методом молекулярной динамики. Традиционно соотношения Онзагера выводятся именно из обратимости уравнений движения [27].

В разделах 1—5 данной работы на основе анализа погрешностей ММД для конкретных его реализаций делается попытка ответить на некоторые из поставленных вопросов и, таким образом, дать новую интерпретацию ММД.

В разделах 6—7 дается краткое обсуждение применений метода. Наибольшее внимание уделяется сравнительно новым его приложениям.

1. Погрешности численного интегрирования

1.1. Виды погрешности

Присущие ММД погрешности делятся на два типа — стохастические и систематические. Один из источников стохастических погрешностей — ошибки округления. Для систем твердых шаров (дисков) эти ошибки являются вообще единственными, поскольку в этом случае схема ММД сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений. Для систем с мягким потенциалом взаимодействия дополнительные ошибки возникают при подсчете сил, действующих на частицу. Так, скачкообразные изменения силы возникают в методе ближайшего образа, при обрезании взаимодействия на конечном радиусе, в методе расчета сил Верле, если, конечно, силы на соответствующих расстояниях больше точности представления сил в компьютере.

Систематическая ошибка ММД связана с разностным представлением исходных дифференциальных уравнений и зависит от применяемой схемы интегрирования. Погрешность, допускаемую на одном шаге интегрирования, можно оценить аналитически для любой конкретной численной схемы, а также для стохастических ошибок (см. ниже). Однако расчет накопления погрешности столь же сложен, как и решение исходных уравнений, и проводится численно.

Погрешность определения координат и скоростей частиц в ММД можно пытаться оценивать, сравнивая траектории, рассчитанные с различной точностью для одних и тех же начальных условий [23]. Однако такой способ не позволяет выяснить полную погрешность, поскольку точные траектории при этом неизвестны. Чтобы

обойти эту трудность в [25] был предложен другой способ. Обозначим через r_{ji} и v_{ji} ($j=1, 2, \dots, N$) начальные значения координат и скоростей N частиц. Исходя из r_{ji} и v_{ji} , рассчитываются траектории частиц за время $t/2$. В конечной точке траекторий скорости частиц заменяются на противоположно направленные и рассчитываются обратные траектории за то же время $t/2$. Полученные значения координат и скорости обозначим через r_{jj} и v_{jj} . Отличия r_{jj} и $-v_{jj}$ от r_{ji} и v_{ji} дают оценку ошибки численного интегрирования за время t . Ее можно представить в виде

$$\Delta v^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N (v_{ji} + v_{jj})^2 \right\rangle, \quad \Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N (r_{ji} - r_{jj})^2 \right\rangle, \quad (1)$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по ансамблю начальных состояний. Отметим, что, хотя такой способ учитывает лишь необратимую во времени составляющую ошибки, на качественную картину накопления погрешности это обстоятельство не влияет¹.

Расчет в работах [25, 26] проводился для системы частиц, взаимодействующих по потенциалу Леннарда—Джонса, ограниченной сферической полостью. Частицы за пределами полости заменялись однородной средой той же плотности и учитывалось взаимодействие этой среды с частицами внутри полости. Таким образом, при подсчете сил, действующих на частицы, исключались дополнительные ошибки. Для интегрирования уравнений движения использовались одношаговые схемы первого (Эйлера) и четвертого (Рунге—Кутта) порядков аппроксимации. Далее везде используются естественные единицы Леннарда—Джонса.

О преобладании стохастических или систематических ошибок можно судить по значениям $\Delta v^2(2h)$ и $\Delta r^2(2h)$ при интегрировании на один шаг вперед и один шаг назад (h — шаг численного интегрирования). Для систематических ошибок эти величины можно оценить аналитически, при этом $\Delta v^2(2h), \Delta r^2(2h) \sim (h)^{2(s+1)}$, где s — порядок аппроксимации схемы. Стохастическая погрешность, возникающая в результате накопления ошибок округления, также может быть оценена для используемых схем, длины числа и компьютера. Пока основную роль играют ошибки округления при вычислении силы, $\Delta v^2(2h) \sim h^2$. При дальнейшем уменьшении h , когда начинает выполняться условие $\delta F h < \Delta$ (δF — суммарная ошибка округления при вычислении силы, Δ — точность представления числа в компьютере), величина $\Delta v^2(2h)$ стремится к постоянному значению. Сходным образом ведет себя и $\Delta r^2(2h)$. Погрешности, связанные со скачкообразным изменением силы (например, при

¹ Существует мнение [28], что траектории, получаемые с помощью симметричных разностных схем, например схемы Верле, обратимы. Это действительно так, если для обращения траектории использовать не одну конечную точку траектории «вперед», а несколько. Если же использовать лишь одну точку, как того требует задача Коши для уравнений Ньютона, то для любой разностной схемы траектории не возвращаются в силу неустойчивости уравнений движения.

периодических граничных условиях), зависят от h несколько сложнее, чем ошибки округления, и, кроме того, может появиться зависимость от температуры T и плотности ρ системы.

Относительная роль ошибки округления возрастает при уменьшении h , использовании схемы более высокого порядка аппроксимации (как за счет уменьшения систематической ошибки, так и за счет увеличения числа арифметических операций на одном шаге), при уменьшении длины числа, с которым оперирует компьютер, и при увеличении числа частиц.

Непосредственные расчеты показали, что, несмотря на сравнительно низкую точность представления числа в использованном компьютере (7 десятичных знаков), почти при всех вариантах расчета (т. е. выборах схемы и шага интегрирования) преобладающими оказались систематические ошибки. Лишь при наиболее точном расчете ($s=4$, $h=0,005$) стохастические и систематические ошибки сравниваются по порядку величины.

Можно сделать вывод, что, по-видимому, в большинстве проведенных до сих пор молекулярно-динамических (МД) расчетах для системы с мягким потенциалом взаимодействия преобладала систематическая погрешность, поскольку, как правило, используются схемы с $s < 4$ и компьютеры с разрядностью больше семи.

1.2. Накопление погрешности

На рис. 1 показана качественно эволюция накопления погрешности, полученная в результате численных расчетов. На зависимостях $\Delta v^2(t)$, $\Delta r^2(t)$ можно выделить четыре характерных участка. На первых шагах при $t < t_s$ динамика величин Δv^2 и Δr^2 определяется конкретной схемой численного интегрирования. Так, для схемы первого порядка $\Delta v^2, \Delta r^2 \sim t^2$ в полном соответствии с аналитической оценкой.

С дальнейшим ростом t функции $\Delta r^2(t)$, $\Delta v^2(t)$ приобретают универсальный вид:

$$\Delta r^2(t) = 6D_s(t - t_s) + \Delta r^2(t_s), \quad \Delta v^2(t) = v_0^2; \quad t_s < t < t_l. \quad (2)$$

Величины D_s , v_0^2 зависят от схемы счета и шага интегрирования, в частности, D_s и v_0^2 пропорциональны $(h)^{s+1}$ для таких h , когда преобладают систематические ошибки. В результатах [26] величина $t_k = v_0^2/D_s$ не зависела от шага интегрирования. Эмпирические значения t_l близки к тем временам, на которых система уравнений движения остается линейной. Отметим, что в конце этого участка численную траекторию все еще можно считать точной, так как $mv_0^2 \ll kT$, $\Delta r^2 \ll (\rho/m)^{-1/2}$.

При $t > t_l$ система становится нелинейной и начинается третий участок, который характеризуется развитием экспоненциальной неустойчивости. На этом участке

$$\Delta v^2(t) = A \exp[K(t - t_l)], \quad \Delta r^2(t) = B \exp[K(t - t_l)], \quad t_l < t < t_m. \quad (3)$$

где A и B — коэффициенты, зависящие от s и h , K — показатель, зависящий лишь от параметров состояния системы ρ и T , одинаковый для Δv^2 и Δr^2 . Величину K можно отождествить с энтропией Крылова—Колмогорова системы [29]. Время t_m соответствует концу экспоненциального участка и полному забыванию системой начальных условий (стохастизация).

Для еще больших времен, как и должно быть, наступает насыщение:

$$\begin{aligned} \Delta r^2(t) &= 6D(t - t_m) + \Delta r^2(t_m), \\ \Delta v^2 &= 6kT/m, \quad t > t_m. \end{aligned} \quad (4)$$

где D — коэффициент самодиффузии, причем $D \gg D_s$. Рост величины Δr^2 ограничен размерами системы. Из (3) и (4) можно получить оценку:

$$t_m \approx K^{-1} \ln(6kT/(mA)). \quad (5)$$

Для примера приведем конкретные значения величин в формулах (2)—(4) для случая $s=1$, $h=0,005$ (максимальный использованный шаг для схемы Эйлера): $t_s \approx 0,15$, $t_l \approx 0,3-0,4$, $D_s \approx 3 \cdot 10^{-4}$, $v_0^2 \approx 3 \cdot 10^{-2}$, $A = 7 \cdot 10^{-3}$, $B = 6 \cdot 10^{-5}$, $K^{-1} \approx 0,3$, $t_m \approx 2$.

Полная энергия системы в процессе МД-расчета в среднем остается постоянной, но вследствие погрешностей расчета испытывает флуктуации. Среднюю флуктуацию энергии, как показали МД-расчеты, можно оценить по формуле

$$\langle \Delta E^2 \rangle = NkTmv_0^2. \quad (6)$$

2. Уравнения молекулярной динамики. Сохранение энергии

2.1. Общий вид уравнений

Траектории частиц, получаемые ММД, вследствие воздействия численных ошибок фактически подчиняются уравнениям

$$\dot{x} = v(t) + \xi(t), \quad \dot{v} = F(x) + \eta(t) \quad (7a)$$

для схем с явным вычислением скорости на каждом шаге либо

$$\ddot{x} = F(x) + z(t) \quad (7b)$$

— для схем с неявным вычислением скорости. F — сила, действующая на j -ю частицу; масса $m=1$; уравнения написаны для проекции на ось x (все индексы опускаем). Величины ξ , η (или z) есть допол-

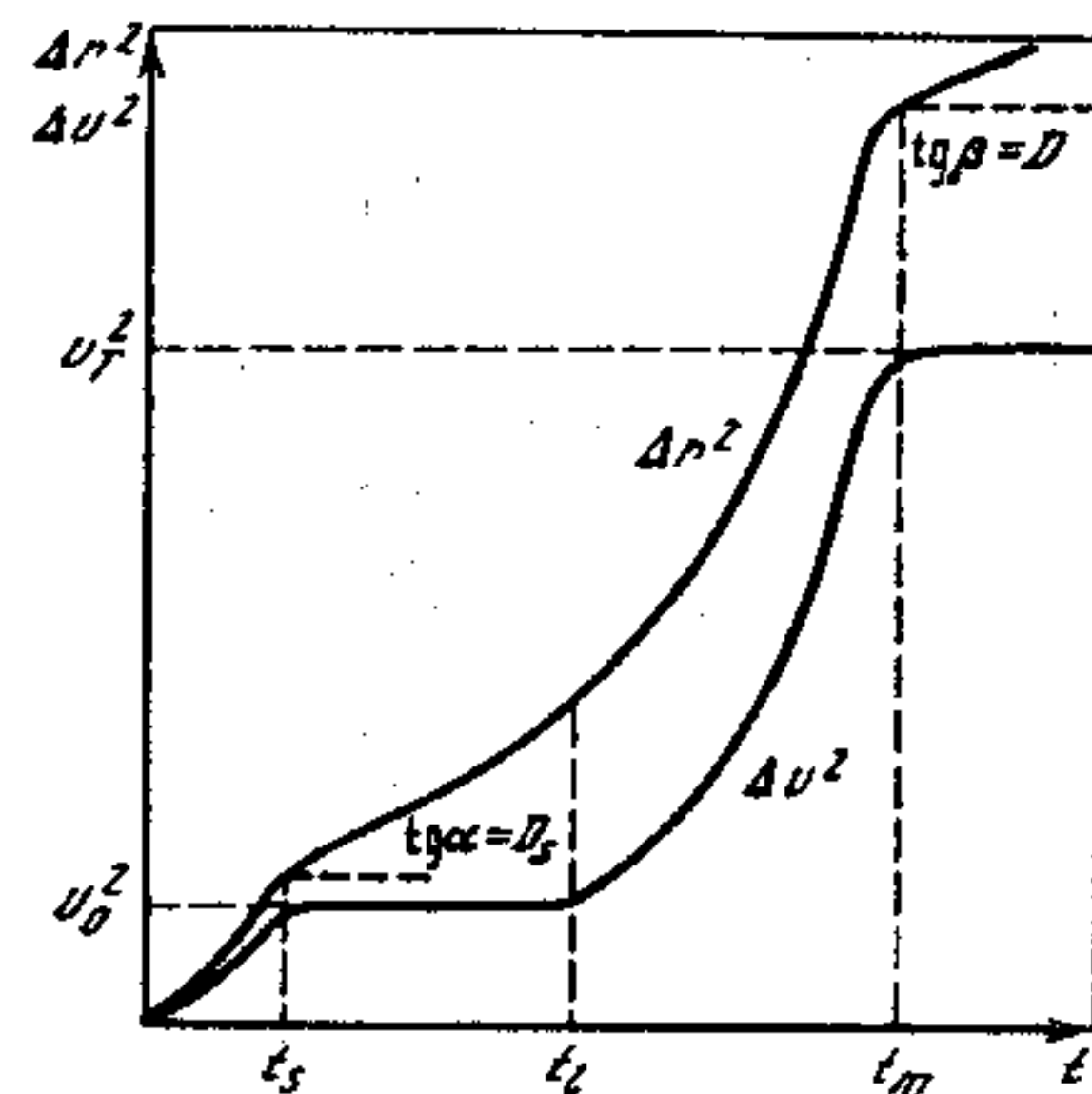


Рис. 1. Накопление погрешности МД-расчета

нительные слагаемые, возникающие вследствие численного интегрирования уравнений движения Ньютона, для которых $\xi = \eta = z = 0$. Уравнения (7б), дополненные процедурой вычисления скорости, эквивалентны (при условии $z = \dot{\xi} + \eta$) уравнениям (7а), выбор между ними определяется соображениями удобства.

В предыдущем разделе уже говорилось, что ошибки численного интегрирования складываются из ошибок схемы и ошибок округления и что ошибки округления обычно бывают малы по сравнению с ошибками схемы, поэтому в данном разделе под ξ , η , z будем понимать ошибки, обусловленные только схемой счета.

В практически используемых численных методах типичные выражения для слагаемых ξ , η и z имеют вид

$$\xi = C_{\xi} x^{(m+1)} h^m, \quad \eta = C_{\eta} v^{(n+1)} h^n, \quad z = C_z x^{(k+2)} h^k, \quad (8)$$

где C_{ξ} , C_{η} , C_z — коэффициенты, зависящие от конкретного метода, h — шаг интегрирования, m , n , k — порядки аппроксимации (схемы) соответственно для x и v (для случая (7а)) и x (для случая (7б)). Так как движение нелинейных динамических систем с выпуклым потенциалом является, по-видимому, перемешивающим [29, 30], а ξ , η , z выражаются через производные от динамических переменных x и v , то для ξ , η и z можно ввести вероятностное описание, т. е. использовать понятие функции распределения, корреляционной функции и т. д.

2.2. Сохранение энергии в методе молекулярной динамики

Наличие дополнительных слагаемых в уравнениях движения делает систему неконсервативной. Поэтому в приемлемой численной схеме слагаемые ξ и η (или z) должны быть организованы так, чтобы их действие не вызывало дрейф энергии либо этот дрейф был пренебрежимо мал. Полная энергия при этом может флуктуировать относительно некоторого среднего значения, не являясь уже интегралом движения.

Для того чтобы колебания энергии относительно среднего значения носили стационарный характер, необходимо, чтобы работа силы z в среднем равнялась нулю:

$$\langle z \dot{x} \rangle = 0. \quad (9)$$

Так как $z(t)$ выражается через производные от x , то соотношение (9) может быть выполнено лишь в том случае, когда $z(t)$ содержит только четные производные от x . Следовательно, из требования сохранения в среднем полной энергии системы следует обратимость уравнений молекулярной динамики (7б). Уравнения (7а) при этом могут содержать необратимые слагаемые, которые при переходе к виду (7б) сокращаются. Применительно к разностным схемам сказанное означает, что ошибка в аппроксимации второй производной должна быть четной по времени.

Изменение полной энергии складывается из работы, совершаемой силой z , и слагаемого, учитывающего разницу между x и v при вычислении кинетической энергии:

$$\Delta E = E(t) - E(0) = \int_0^t z dx + (v^2/2 - \dot{x}^2/2) \Big|_0^t \simeq \int_0^t z dx - \xi v \Big|_0^t. \quad (10)$$

В случае, когда z имеет более высокий порядок малости по сравнению с ξ и η , возводя (10) в квадрат и усредняя полученное выражение, можно получить формулу для флуктуации полной энергии

$$\langle \Delta E^2 \rangle = 3N (\langle v_x^2 \xi_x^2 \rangle - \langle v_x \xi_x \rangle^2). \quad (10a)$$

В последней формуле учтено, что флуктуации энергии N частиц происходят независимо для каждой из частиц по трем координатным осям (индекс x обозначает проекцию).

2.3. Численный пример

Проиллюстрируем предыдущие рассуждения на примере простейшей схемы Эйлера первого порядка по обоим переменным²:

$$v_{k+1} = v_k + F_k h, \quad x_{k+1} = x_k + v_{k+1} h. \quad (11)$$

Нетрудно показать, что аппроксимация второй производной в этом случае происходит по разностной схеме второго порядка:

$$(x_{k+1} - 2x_k + x_{k-1})/h^2 = F_k, \quad (12)$$

и сила z будет представлена рядом

$$z = \ddot{x}_k - F_k = -\frac{1}{12} x^{(4)} h^2 - \dots - x^{(2n)} h^{2n-2} \frac{2}{(2n)!},$$

содержащим только четные по времени слагаемые. Следовательно, схема (11) удовлетворяет необходимому условию сохранения энергии (9)³.

Дополнительные слагаемые в уравнениях (7а) для схемы (11) не будут четными функциями времени:

$$\dot{x} = v + (h/2)F, \quad \dot{v} = F - (h/2)\dot{F}. \quad (13)$$

Однако при переходе к (7б) они сокращаются. Заметим, что использование схемы более высокого порядка

$$x_{k+1} = x_k + v_k h + F_k h^2/2, \quad v_{k+1} = v_k + F_k h$$

в ММД неразумно, так как в ней нарушено условие (9).

Вклад дополнительных слагаемых в (8) наиболее существен,

² Численное исследование отдельных характеристик распределения для схемы Рунге—Кутты четвертого порядка проводилось в [31]. Полученные результаты качественно соответствуют представлению (8). Показано, что сила z не является всегда малым возмущением даже для схемы четвертого порядка.

³ Отметим, что так называемые схемы Верле и Бимана также основаны на разности (12) и поэтому удовлетворяют условию (9).

когда велика сила F и ее градиент. Такая ситуация соответствует сильному столкновению частиц.

Выпишем теперь функции, определяющие вероятностные свойства ξ и η . Функция распределения для $\xi = (h/2)v$ в равновесном случае при условии, что по переменной v имеется максвелловское распределение, определяется выражением [60]

$$\omega(\xi) = \left(2\pi |K_0^{(2)}| \frac{h^2}{4} \sigma_v^2 \right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{2\xi^2}{h^2 \sigma_v^2 |K_0^{(2)}|} \right), \quad (14)$$

где $\sigma_v^2 = kT$ — дисперсия максвелловского распределения, $|K_0^{(2)}| = \left| \frac{d^2}{d\tau^2} \langle vv(\tau) \rangle / \langle v^2 \rangle \right|_0$ — значение второй производной коэффициента корреляции скорости при $\tau=0$. Аналогично можно выписать функцию распределения для $\eta = -(h/2)\dot{F}$, заменяя в (14) v на F . Таким образом, ξ и η распределены нормально с дисперсиями

$$\sigma_\xi^2 = |K_0^{(2)}| \frac{h^2}{4} \sigma_v^2, \quad \sigma_\eta^2 = |K_0^{(4)}| \sigma_\xi^2. \quad (15)$$

На рис. 2 показаны функции распределения $\omega(\xi)$ и $\omega(\eta)$, рассчитанные ММД по схеме (11) для леннард-джонсовской системы для $N=30$ при $T=2$, $\rho=0,35$. Видно, что эти функции распределения отличаются от (14) и (15) и вообще не являются гауссовскими. Указанное различие, возможно, объясняется отличием функции распределения от максвелловской для $N=30$.

Определим теперь временные характеристики дополнительных

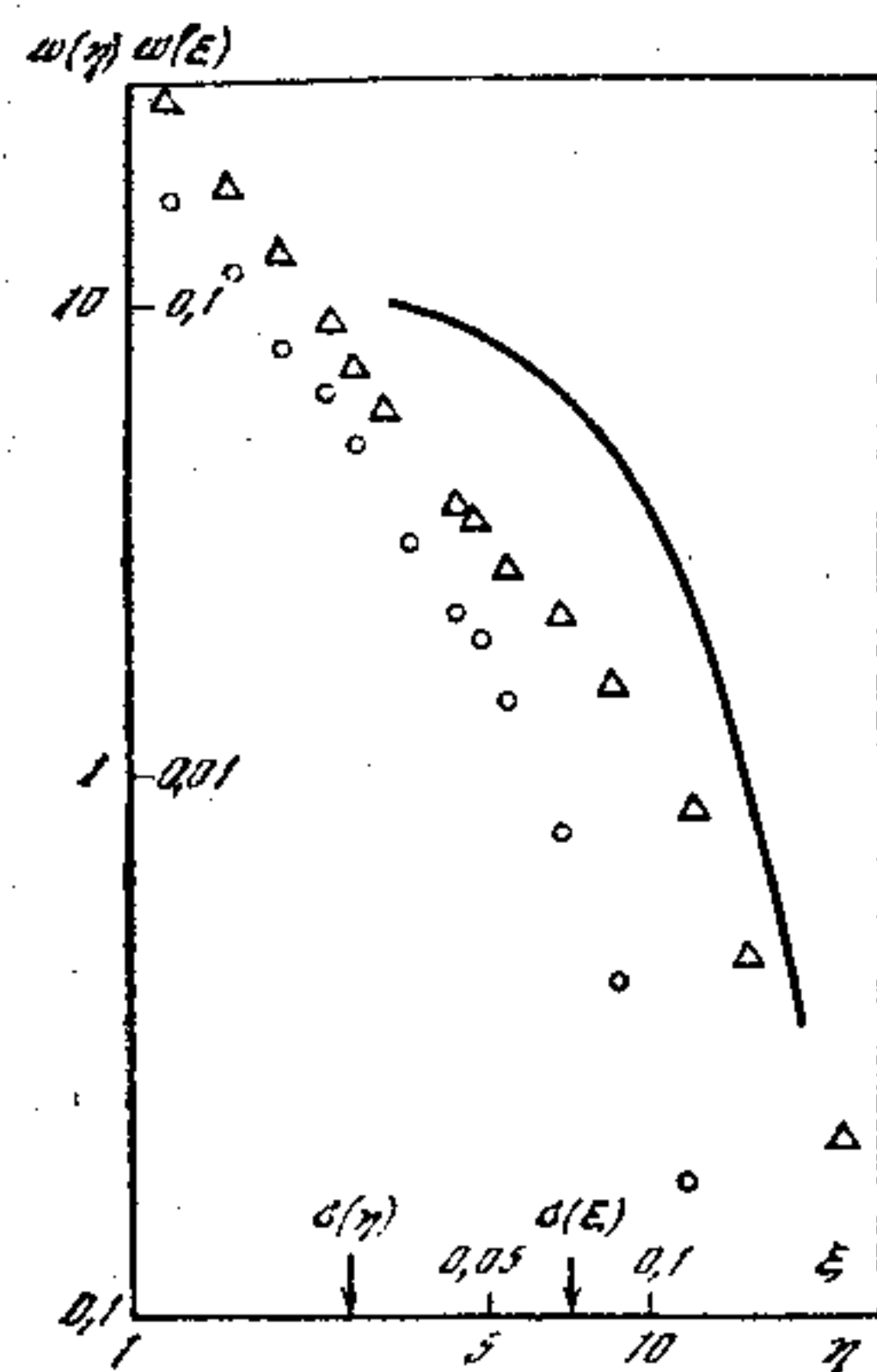
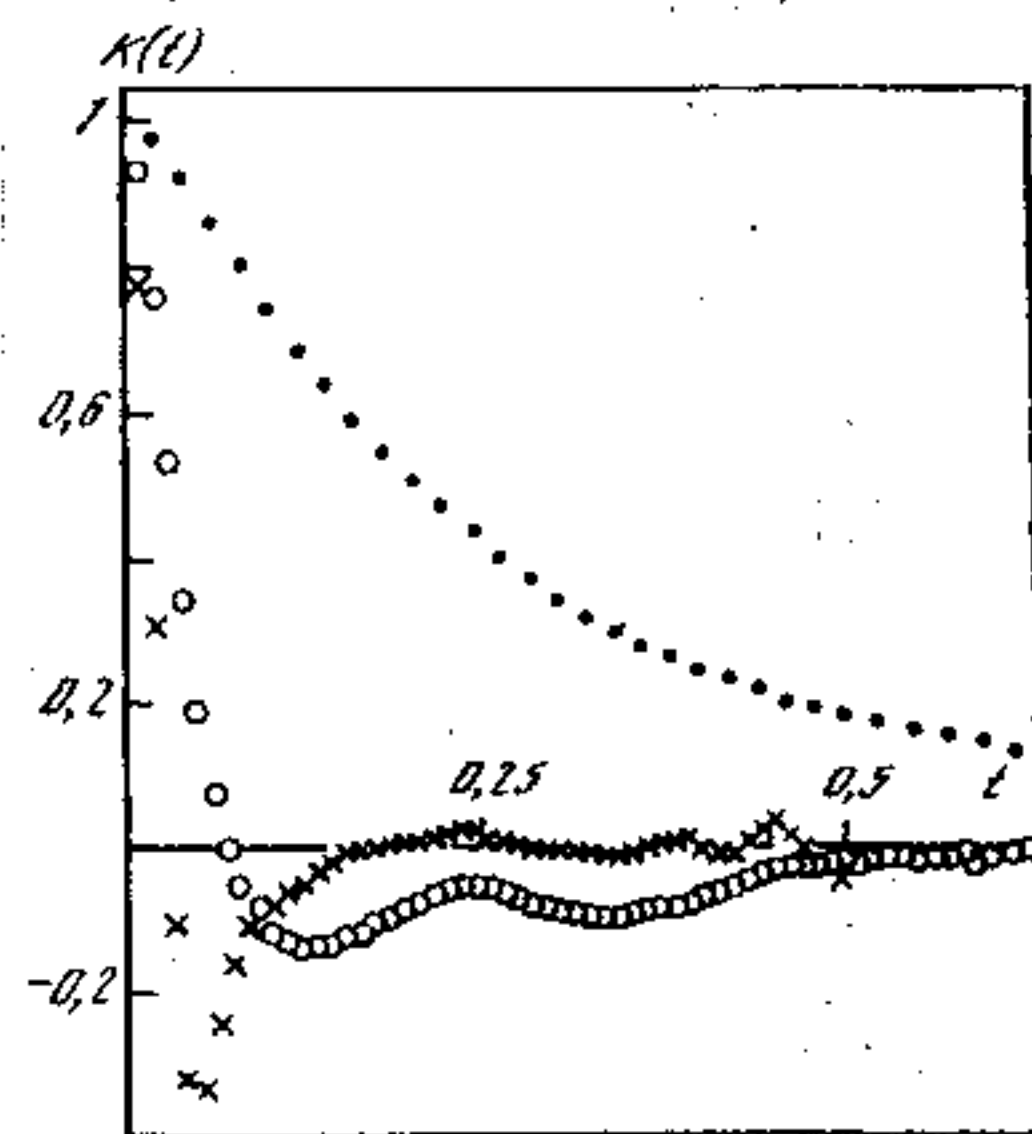


Рис. 2. Функции распределения дополнительных слагаемых ξ (треугольники) и η (кружки)

Сплошная кривая — распределение Гаусса (формула (14))

Рис. 3. Автокорреляционные функции v (точки), ξ (кружки) и η (крестики)



слагаемых. Выражения для корреляционных функций следуют непосредственно из вида ξ и η :

$$\begin{aligned} \langle \xi \xi(\tau) \rangle &= \frac{h^2}{4} \langle FF(\tau) \rangle = -\frac{h^2}{4} \frac{d^2}{d\tau^2} \langle vv(\tau) \rangle, \\ \langle \eta \eta(\tau) \rangle &= \frac{h^2}{4} \langle \dot{F} \dot{F}(\tau) \rangle = \frac{h^2}{4} \frac{d^4}{d\tau^4} \langle vv(\tau) \rangle, \\ \langle \xi \eta(\tau) \rangle &= -\frac{h^2}{4} \langle F \dot{F}(\tau) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

На рис. 3 показаны нормированные автокорреляционные функции $\langle vv(\tau) \rangle$, $\langle \xi \xi(\tau) \rangle$ и $\langle \eta \eta(\tau) \rangle$, рассчитанные ММД. Величины ξ и η определялись по формулам

$$\xi_k = (x_{k+1} - x_{k-1})/2h - v_k, \quad \eta_k = (v_{k+1} - v_{k-1})/2h - F_k.$$

Первые слагаемые в правых частях этих выражений представляют собой разностные аппроксимации скорости и ускорения второго порядка, так как исследуемая схема (11) имеет первый порядок аппроксимации по этим переменным. Видно, что $\langle \xi \xi(\tau) \rangle$ и $\langle \eta \eta(\tau) \rangle$ действительно качественно соответствуют соотношениям (16). Из рис. 3 следует иерархия времен корреляции: $\tau_\eta < \tau_\xi < \tau_v$. Задание автокорреляционных функций (16) и функций распределения (14), (15) при наличии максвелловского равновесия полностью определяет вероятностное описание слагаемых ξ и η . Из (14)—(16) видно, что автокорреляционные функции и функции распределения ξ и η в этом случае выражаются лишь через одну величину: автокорреляционную функцию скорости. Флуктуации энергии, получающиеся при использовании схемы (11), согласно (10а) равны

$$\langle \Delta E^2 \rangle = (h^2/4) NT \langle F^2 \rangle. \quad (17)$$

Это выражение соответствует эмпирической формуле (6), если в ней положить $v_0^2 = (h^2/4) \langle F^2 \rangle$. Расчет методом ММД подтверждает выполнение формулы (17).

2.4. Физический смысл стохастизирующего фона

Стохастизирующий источник, действующий в ММД, аналогичен внешним возмущениям, имеющимся в любой открытой физической системе. Это дает возможность моделировать канонический ансамбль либо реальную физическую систему, вводя в уравнения движения случайный источник с подходящими величиной и спектром возмущения.

Имеется более глубокая причина возникновения стохастизирующего фона и в любой замкнутой системе, обусловленная квантовыми эффектами [32]. По указанным выше причинам величина такого фона несущественна, важно лишь, что она конечна и может быть затравкой для стохастизации системы.

При уменьшении температуры квантовые эффекты становятся важными, и здесь можно ожидать появления зависимости вычисляемых величин от уровня фона. При этом, однако, будет меняться

и вид самих величин, подлежащих усреднению [33]. После решения этих вопросов область применимости ММД включит и квантовые системы (невырожденные).

3. Статистический смысл метода молекулярной динамики

Проведенный анализ уравнений ММД и фазовых траекторий позволяет объяснить успешность применений ММД в статистической физике и сделать ряд практических рекомендаций.

3.1. Характер усреднения в методе молекулярной динамики

Дополнительные члены в уравнениях ММД (7) неизбежно содержат «регулярную» (как, например, в уравнениях (8)) и «случайную» (ошибки округления) компоненты. Наличие дополнительных членов обуславливает флуктуации полной энергии системы ΔE (при ее сохранении в среднем), а также забывание начальных условий за время t_m , логарифмически возрастающее с уменьшением шага интегрирования h . Другими словами, точки на фазовой траектории системы, отстоящие на временах $> t_m$, случайно блуждают в слое толщиной ΔE вокруг гиперповерхности постоянной энергии E (на которой должна лежать точная динамическая траектория). Набор этих точек подобен набору, получаемому методом Монте-Карло, отличие сводится лишь к величине ΔE .

До сих пор считалось, что усреднение в ММД проводится по полному времени τ_z или по микроканоническому ансамблю $\Delta E \equiv 0$. Однако независимо от желания исследователя усреднение, реализуемое в ММД, ближе к усреднению по каноническому ансамблю⁴, так как $\Delta E \neq 0$, хотя величина и спектр флуктуаций энергии, вообще говоря, не совпадают с соответствующими величинами для канонического ансамбля N частиц при данной температуре T . Таким образом, ММД является численным методом, позволяющим проводить представительную статистическую выборку фазовых точек системы N частиц и сохраняющим при этом правильную динамику системы на небольших временах. Реализуемый ММД ансамбль, вообще говоря, отличается от традиционных ансамблей статистической физики. Правильность вычисляемых средних обеспечивается сохранением в среднем полной энергии, которая является единственной величиной, определяющей функцию распределения системы [36]. Точнее говоря, функция распределения определяется формой изоэнергетической поверхности в фазовом пространстве, и сохранение статистических характеристик в ММД обусловлено отсутствием сильных искажений формы этой поверхности.

⁴ В ММД усреднение можно проводить и иначе: с помощью метода Монте-Карло образовать набор статистически независимых равновесных конфигураций и далее, используя их как начальные условия, провести для каждой динамический расчет, усреднив результаты [34, 35]. В этом случае моделируется канонический ансамбль.

Это условие является, по-видимому, необходимым. Кроме того, должно быть выполнено требование того, чтобы в результате нефизических флуктуаций энергии отсутствовало «туннелирование» между областями поверхности постоянной энергии, близкими в фазовом пространстве, но далекими вдоль динамической траектории, в случае, когда эта поверхность имеет сложную форму.

3.2. Требования к числу частиц

В учебниках по статистической физике принято писать, что своеобразие законов статистической физики, их принципиальная несводимость к законам классической механики объясняется огромным числом частиц и обусловленной этим неполнотой описания. В действительности законы статистической физики возникают в ММД вследствие наличия перемешивания в МД-системе, которое существует уже в системах нескольких частиц. Поэтому требования к выбору числа частиц при расчетах ММД определяются совсем другими соображениями.

Так, при расчете термодинамики и структуры размер системы, исследуемой ММД, должен существенно превышать радиус корреляций, которые влияют на рассчитываемые величины (степень этого превышения зависит от требуемой точности и определяется эмпирически).

При расчете временных характеристик, например, корреляционных функций, необходимо, чтобы за время t_p , на котором желательно проследить поведение системы, частицы в основном не успевали выходить из ячейки. Отсюда следует требование $L^2 \gg v^2 \tau_v t_p$, где L — размер системы, τ_v — время корреляции векторов скорости.

При исследовании волновых процессов достаточным является требование $L \gg \lambda_{\max}$, где λ_{\max} — максимальная рассматриваемая длина волны процесса.

Как правило, в неупорядоченных плотных ($\rho > 0,1$) системах число частиц, получаемое из приведенных оценок, не превышает нескольких десятков или сотен. Необходимый размер системы увеличивается вблизи линий фазовых переходов, где возрастает радиус корреляции, а также при вычислении поведения автокорреляционных функций на больших временах, которое определяется длинными волновыми флуктуациями в системе. Число частиц должно быть достаточным для того, чтобы не слишком сильно исказить функцию распределения частиц по скоростям. Дополнительные требования возникают в плазме.

4. Требования к точности численного интегрирования

При использовании ММД различные авторы применяют разные схемы и имеется тенденция проводить расчеты с максимальной точностью, доступной на имеющемся компьютере. Построенная теория ММД позволяет проанализировать требования к точности.

4.1. Независимость средних значений от точности численного интегрирования

Как следует из сказанного выше, при численном интегрировании должны выполняться условия сохранения $\langle E \rangle$. Такое увеличение шага интегрирования, которое приводит к дрейфу полной энергии, делает расчет бессмысленным, так как уводит фазовую траекторию от гиперповерхности постоянной энергии.

С этой точки зрения становится понятной независимость результатов, получаемых с помощью ММД для равновесных систем, от схемы и шага интегрирования. Изменение этих параметров в определенных пределах при $E = \text{const}$ приводит лишь к изменению времени потери точности численной траектории. При этом скорость фазового перемешивания на экспоненциальном участке от схемы и шага интегрирования не зависит и определяется лишь энтропией Крылова—Колмогорова. Но уровень и продолжительность начального участка разбегания траекторий, после которого начинается экспоненциальный участок, определяется схемой и шагом (см. разд. 5.1).

По тем же причинам результаты, получаемые ММД, оказываются устойчивыми к изменению точности счета и в так называемом неравновесном ММД, когда на систему налагаются градиенты термодинамических параметров или внешние силы (см., например, [13, 14]).

Предпринятые в данной работе попытки найти физические величины, зависящие от h , не увенчались успехом. В частности, времена релаксации, такие, как время установления равновесного распределения между кинетической и потенциальной энергией и время максвеллизации, также оказались не зависящими от точности расчета.

Выше утверждалось, что средние значения, вычисляемые ММД, не зависят от точности расчета траектории в силу того, что N — частичная функция распределения в фазовом пространстве — определяется формой изоэнергетической поверхности и что ММД не сильно искажает эту поверхность. По этой же причине не зависят от точности траектории и более высокие моменты вычисляемых величин, в том числе их дисперсия, а следовательно, и точность усреднения в ММД.

Заметим, однако, что при наличии флуктуаций полной энергии из-за конечного числа частиц в системе результаты, получаемые для разных статистических ансамблей, отличаются. В случаях микроканонического и канонического ансамблей это отличие имеет порядок $1/N$. Поскольку для МД-ансамбля ΔE , как правило, меньше, чем для канонического ансамбля, можно надеяться, что и отличие МД-результатов от канонического и микроканонического средних не превышает $1/N$.

4.2. Независимость погрешности усреднения от точности численного интегрирования

При расчете погрешности усреднения некоторой величины X поступают следующим образом. На основании расчета фазовой траектории образуют выборку из M значений $\{X(t_i), 1 \leq i \leq M\}$, где значения t_i берутся с шагом Δt , который кратен шагу численного интегрирования; $\tau_\Sigma = M\Delta t$ есть полный временной интервал, для которого рассчитывалась траектория. По выборке находят среднее значение \bar{X} и n частичных средних \bar{X}_j :

$$\bar{X} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X(t_i), \quad \bar{X}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X(t_{(j-1)m+i}),$$

где $1 \leq j \leq n$, $nm = M$. Величина m выбирается из условия статистической независимости частичных средних. Если величина X описывается гауссовской функцией распределения, то длина участков, по которым производится частичное усреднение, должна быть не меньше времени τ_h , в течение которого затухает автокорреляционная функция $\langle X(0)X(t) \rangle$. Погрешность вычисления \bar{X} оценивается по формуле

$$\Delta \bar{X} = (D\bar{X}/n)^{1/2}, \quad D\bar{X} = \bar{X}^2 - \bar{X}^2.$$

Отметим, что если частичные средние вычисляются на временных интервалах $m\Delta t$, существенно больших τ_h , то результат вычисления $\Delta \bar{X}$ не должен зависеть от длительности этих временных интервалов при сохранении полной длины траектории. Это связано с тем, что частичные средние \bar{X}_j будут образованы уже из нескольких статистически независимых величин и уменьшение n компенсируется таким же уменьшением $D\bar{X}$. Следует только заметить, что уменьшение n приводит к снижению достоверности оценки $\Delta \bar{X}$, ибо ее относительная дисперсия равна $[2(n-1)]^{-1}$.

Из вида $\Delta \bar{X}$ следует тривиальный вывод, что точность усреднения повышается с удлинением τ_Σ при сохранении значений m и Δt . Остается вопрос, насколько повышается точность усреднения с увеличением M при постоянном τ_Σ . Если бы все $X(t_i)$ были статистически независимы, то $D\bar{X} \sim m^{-1}$ и $\Delta \bar{X} \sim (mn)^{-1/2} = M^{-1/2}$. Однако из-за наличия положительной корреляции между близкими значениями $X(t_i)$ $D\bar{X}$ зависит от m слабее, чем m^{-1} .

Для иллюстрации изложенных рассуждений и получения численных результатов для зависимости $D\bar{X}$ от m были проведены расчеты погрешности определения температуры T для системы 10 частиц, взаимодействующих по потенциалу Леннарда—Джонса при температуре $T=2$ и плотности $\rho=0,35$. Траектории рассчитывались с шагом 0,005. Результаты представлены в таблице, где $\Delta T/T$ — относительная погрешность определения среднего значения температуры с указанием достоверности этой погрешности.

№	Схема	τ_{Σ}	$\Delta\tau$	M	m	n	$\frac{\Delta T}{T}, 10^{-2}$	Ошибка $\frac{\Delta T}{T}, \%$
1	Рунге—Кутт	90	0,06	1500	30	50	3,5	10
2	Эйлер	90	0,06	1500	30	50	3,0	10
3	Эйлер	90	0,06	1500	150	10	3,2	24
4	Эйлер	90	0,06	1500	10	150	2,8	6
5	Эйлер	7,5	0,05	150	15	10	9,1	24
6	Эйлер	7,5	0,005	1500	150	10	8,1	24

Из сравнения вариантов 1 и 2 видно, что использование схемы Рунге—Кутта 4-го порядка вместо схемы Эйлера 1-го порядка не приводит к повышению точности определения T . Из сравнения вариантов 2—4 следует, что значения $\Delta T/T$ не зависят от выбора величины $m\Delta\tau$ при сохранении τ_{Σ} . Сравнивая варианты 2—4 с вариантами 5 и 6, заключаем, что величина $\Delta T/T$ обратно пропорциональна $\tau_{\Sigma}^{1/2}$. Варианты 5 и 6 показывают, что точность определения практически не улучшается с увеличением числа точек m в выборке, если при этом остается неизменным время τ_{Σ} , т. е. $D\bar{X}$ зависит от m значительно слабее m^{-1} .

Таким образом, можно предположить, что

$$\Delta\bar{X} = (DX\tau_h/\tau_{\Sigma})^{1/2},$$

где DX — дисперсия X . Зависимость погрешности МД-расчета $\sim(\tau_h/\tau_{\Sigma})^{1/2}$ отмечалась еще в [37]. В случае $X=T$ автокорреляционная функция температуры имеет два характерных участка: быстрый спад, обусловленный звуковым механизмом релаксации, и дальнейшее медленное (степенное) спадание, соответствующее теплопроводности. Для примера, рассмотренного в таблице, быстрый спад проходит за время $\sim 0,1$ до уровня 0,1, что соответствует уже слабой статистической связи. Если принять, таким образом, $\tau_h=0,1$, то для рассчитанной величины $D\bar{T}=2,9 \cdot 10^{-2}$ получаем, что эта формула удовлетворительно описывает значения $\Delta T/T$, приведенные в таблице.

4.3. Некоторые рекомендации для численного интегрирования

Приведенные общие рассуждения и численные примеры позволяют заключить, что погрешность вычисления средних по траектории обладает следующими свойствами:

1) не зависит от точности, с которой рассчитывалась траектория;

2) может быть вычислена при произвольном разбиении траектории на интервалы для определения частичных средних (необходимо

только, чтобы их длина была не меньше τ_h для рассматриваемой величины и не была слишком большой, чтобы не снизилась достоверность оценки погрешности ($n>10$));

3) определяется в основном величиной τ_{Σ}/τ_h , т. е. полным временным интервалом, для которого рассчитывается траектория, а не числом шагов на траектории.

Отсюда вытекает, что выбор схемы и величины шага численного интегрирования следует производить так, чтобы обеспечить наименьшие затраты машинного времени для расчета траектории в единицу физического времени. Это позволит рассчитать наиболее длинную траекторию при данных затратах машинного времени. Единственным общим требованием остается отсутствие дрейфа среднего значения полной энергии. При выборе схемы и шага для конкретной задачи следует также учитывать, что величина шага интегрирования должна обеспечить требуемое временное разрешение.

5. Стохастические свойства молекулярных систем

В последние годы надежды на успех в теоретическом обосновании статистической физики и физической кинетики связывают с открытием нового свойства нелинейных детерминированных динамических систем — их стохастичности [29, 38]. Особое значение для статистической физики имеют системы с сильным фазовым перемешиванием (или так называемые K -системы), поскольку им обязательно присуще стохастическое поведение. Высказывается предположение [29], что большинство сложных динамических систем в природе являются именно K -системами. Однако рассматриваются в настоящее время, как правило, лишь простые абстрактные модели этих систем с небольшим числом степеней свободы, допускающие аналитическое или исчерпывающее численное исследование. Поэтому представляет особый интерес изучение с этой точки зрения реалистической системы, каковой является система молекул, тем более что для нее уже развит эффективный метод численного исследования — метод молекулярной динамики.

Основным свойством K -систем является локальная неустойчивость решений и, как следствие, экспоненциальное разбегание близких фазовых траекторий. Средний по фазовому пространству показатель этой экспоненты K называется энтропией Крылова—Колмогорова. Временные корреляционные функции такой системы должны на больших временах спадать экспоненциально примерно с тем же показателем. Молекулярные системы традиционно считаются K -системами. Однако простые качественные оценки [29] показывают, что перемешивание имеет место лишь при $l > R$ (l — средняя длина свободного пробега, R — радиус отталкивания частиц). Таким образом, при увеличении плотности перемешивание в системе может исчезать или, во всяком случае, ослабляться. На это также указывает, например, обнаружение в МД-расчете молекулярных микровихрей [39]. Для понимания поведения плотных сред на микроскопическом уровне желателен прямой расчет энтропии Кры-

лова—Колмогорова. К этому же кругу вопросов на первый взгляд относятся и открытые не так давно длинные неэкспоненциальные хвосты временных корреляционных функций.

5.1. Энтропия Крылова—Колмогорова леннард-джонсовских систем

Расчет проводился следующим образом [40]. Для системы $N = 10 \div 100$ частиц методом молекулярной динамики рассчитывалась и записывалась на магнитный диск траектория в течение времени $t \geq 100$. Затем с равными интервалами на этой траектории выбирались $M = 50 \div 150$ фазовых точек, служивших статистически независимыми началами последующих ее отрезков $(r_{ij}(t), v_{ij}(t), j=1, \dots, M)$. Координатам и скоростям частиц в этих точках давалось малое смещение в соответствии с уравнениями движения на шаг $\Delta t' \ll \Delta t$. После чего, используя эти смещенные координаты и скорости в качестве начальных условий, рассчитывались смещенные траектории. Мерой разбегания траекторий служат среднеквадратичные расхождения (СР) координат и скоростей; так, для скоростей

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = \frac{1}{NM} \sum_{i,j}^{N,M} (v'_{ij}(t) - v_{ij}(t))^2,$$

где $v'_{ij}(t)$ — скорости частиц на смещенных траекториях. На систему налагались периодические граничные условия, однако $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ рассчитывалось по истинным координатам частиц, а не по их образам в основной ячейке.

На рис. 4 приведен пример зависимости $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ и $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ при $\rho = 0,35$, $T = 2,0$ и $N = 10$ (кривые 1 и 2). Сначала наблюдается более или менее продолжительный участок, на котором СР находятся на первоначальном уровне. Этот участок представляет самостоятельный интерес и требует отдельного рассмотрения. Затем следует участок экспоненциального роста СР, причем показатели экспоненты для координат и скоростей одинаковы. И наконец, величина $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ выходит на значение $2v_T^2$ (v_T — тепловая скорость), а $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ — на зависимость $\sim Dt$ (D — коэффициент самодиффузии).

Было проведено большое количество расчетов с целью выяснить зависимость величины K от схемы счета, шага интегрирования h , начального смещения. Расчеты показали, что в исследованном диапазоне N результат от указанных параметров не зависит. Примером служит кривая 3 на рис. 4, где «основная» и «смещенная» траектории рассчитывались по разным схемам (Верле 2-го порядка и Эйлера 1-го порядка) и с разными h (0,005 и 0,0025) (ср. с кривой 1). Можно сделать вывод, что энтропия Крылова—Колмогорова в МД-расчете является свойством исследуемой системы и зависит только от ее параметров состояния, но не от вычислительных параметров.

Исследовалась зависимость показателя K от числа частиц в системе. Обнаружено, что при изменении N от 10 до 100 энтропия Крылова—Колмогорова не меняется (рис. 4, кривая 3).

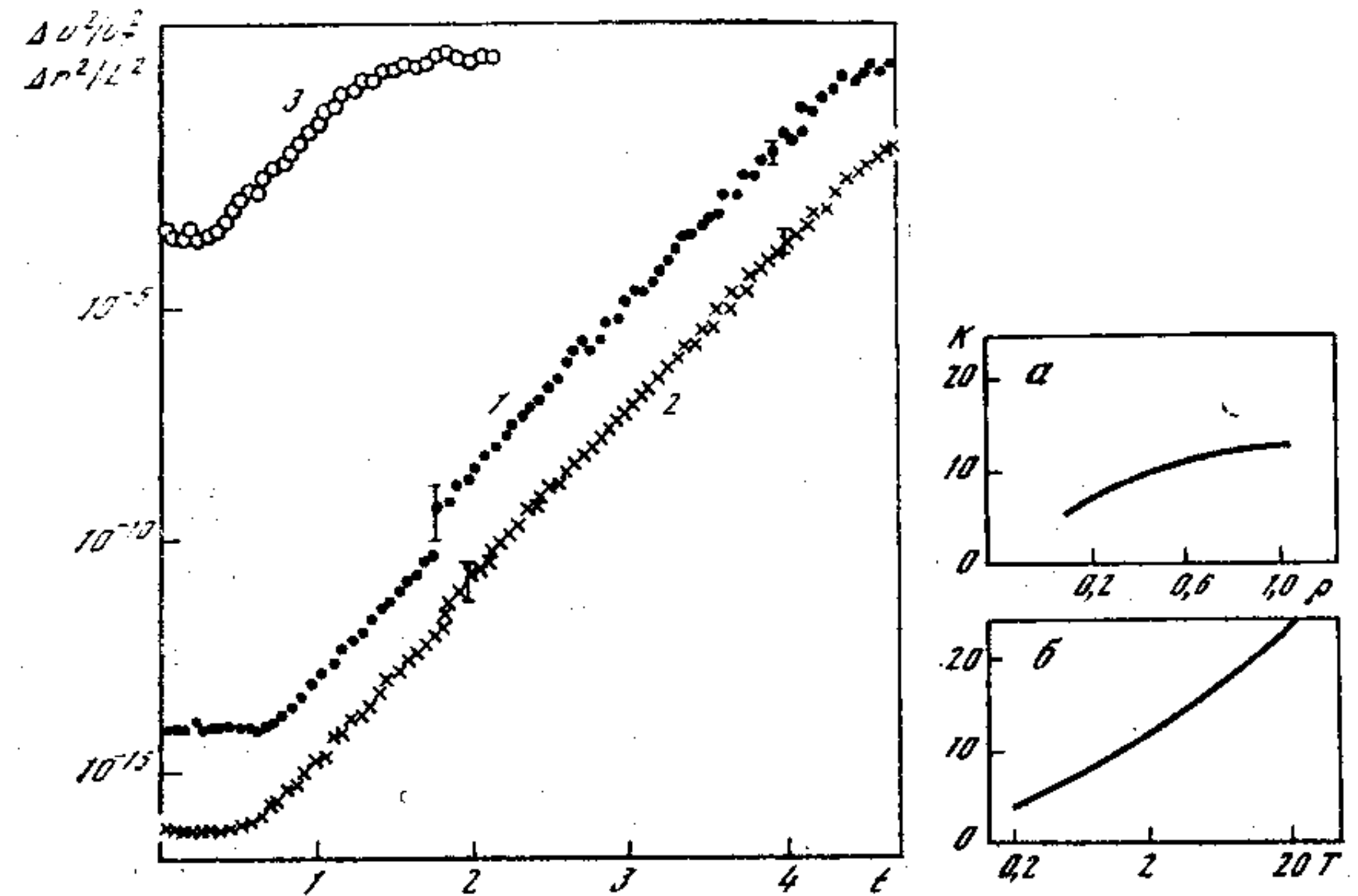


Рис. 4. Расходимость фазовых траекторий 1— Δv^2 ; 2— Δr^2 ($N=10, s=1$); 3— Δv^2 ($N=30$)

Рис. 5. Зависимость энтропии Крылова—Колмогорова от плотности (а) и температуры (б)

На рис. 5, а, б показаны расчетные зависимости K от плотности и температуры. Отметим, что для аргона точка $\rho = 0,35$ и $T = 0,2$ находится в двухфазной области жидкость—пар, а остальные точки соответствуют критическим параметрам состояния. Зависимости $K(\rho, T)$ в плотной среде отличаются от предполагаемой зависимости для разреженного газа: $K \sim v \sim \sqrt{T} \rho$ (v — частота столкновений).

В данной работе кривых без экспоненциального поведения не обнаружено. Не исключено, однако, что эти эффекты могут проявляться лишь в системах с большим N вследствие того, что отдельные подсистемы большой системы могут находиться в разных областях фазового пространства с резко различными свойствами устойчивости.

5.2. Длинные хвосты автокорреляционных функций

Неэкспоненциальное поведение автокорреляционных функций плотных систем на больших временах было впервые обнаружено в МД-эксперименте [41] для системы твердых сфер и автокоррелятора $\langle v(0)v(t) \rangle$, а впоследствии подтверждено в многочисленных МД-расчетах для систем с разнообразными потенциалами взаимодействия и других автокорреляционных функций. Позже длинные хвосты были получены теоретически (см., например, [42]). На больших

времена корреляторы убывают как $t^{-d/2}$, где d — размерность системы, т. е. не имеют конечного времени релаксации.

Такое поведение корреляционных функций приводит к ряду противоречий в теории. В частности, коэффициент диффузии определяется формулой

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(0) v(t) \rangle dt. \quad (18)$$

Для двумерной системы интеграл (18) разойдется, что означает отсутствие конечного коэффициента диффузии. Длинные хвосты, обнаруженные ранее при исследованных в данной работе параметрах, противоречат также свойствам K -систем, для которых корреляторы должны спадать экспоненциально. Ниже предлагается путь устранения этих противоречий.

При выводе формул типа (18) для коэффициентов переноса (см., например, [42, 43]), а также при исследовании поведения корреляционных функций стохастических динамических систем [29] рассматривается так называемая кинетическая стадия релаксации, т. е. такие времена, за которые система релаксирует к состоянию локального термодинамического равновесия. С другой стороны, вывод асимптотики автокорреляционных функций основан на предположении о существовании локального термодинамического равновесия и использовании линеаризованных уравнений гидродинамики. Таким образом, неэкспоненциальное поведение соответствует гидродинамической стадии релаксации крупномасштабных коллективных флуктуаций, в то время как автокорреляционная функция в (18) рассматривается на кинетической стадии.

В МД-расчете наличие длинных хвостов также связано с тем, что они появляются на временах $t > t_m$, когда уже произошла стохастизация молекулярного движения, но система еще помнит начальные флуктуации относительно крупного масштаба, например флуктуации плотности. На это указывают, в частности, результаты [35]. В связи с этим высказывалось предположение, что появление степенных хвостов есть следствие ошибок численного интегрирования [44]. Однако независимость величины степенного хвоста от вычислений с одинарной или двойной точностью [35] позволяет сделать вывод о физической природе степенных хвостов, не зависящей от точности численного интегрирования. Для $t > t_m$ термин «автокоррелятор» становится условным, так как вычисляемая величина определяется перекрестными членами вида $\langle v_i(0) v_j(t) \rangle$, где i и j относятся к разным динамическим траекториям.

Таким образом, экспоненциальное разбегание траекторий и степенное убывание корреляционных функций относятся к разным временным масштабам и не противоречат друг другу.

Что касается коэффициентов переноса, то интегрирование в (18) в бесконечных пределах оказывается физически неоправданным. Интеграл следует обрезать на некотором значении τ_h , соответствующем окончанию кинетической стадии релаксации. Точное значение

τ_h , как правило, практически несущественно (по крайней мере, для трехмерных систем), поскольку переход от кинетической стадии к гидродинамической соответствует очень малым значениям автокоррелятора.

Существует и чисто вычислительный способ обойти трудности, связанные с наличием длинных хвостов. Последние являются следствием медленной релаксации длинноволновых гидродинамических возмущений. При уменьшении числа частиц хвосты пропадают [35], поскольку при этом отсекаются флуктуации с длиной волны $\lambda > L$ ($L \sim N^{1/d}$). Таким образом, число частиц нужно выбирать так, чтобы размер системы, с одной стороны, превышал радиус корреляции и, с другой стороны, был достаточно мал и не приводил к возникновению гидродинамических хвостов.

6. Равновесные и близкие к равновесию системы

Применение ММД к расчету свойств и динамической структуры разнообразных равновесных молекулярных систем стало уже традиционным [1—9]. В разд. 6.1—6.3 будет дан краткий обзор методов такого расчета. Более новая область исследований — слабо неравновесные системы с наложенными на них градиентами параметров или внешними силами — получила название неравновесной молекулярной динамики [45—48]. Эти вопросы будут рассматриваться в разд. 6.4.

6.1. Термодинамические свойства

Расчет термодинамических свойств основан на усреднении (как правило, по времени) микроскопических выражений для данной величины. Например, для полной энергии

$$E = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j v_j^2 + \sum_{j < i}^N U(r_{ij}) \right\rangle.$$

Аналогично вычисляются другие термодинамические величины, такие, как давление, сжимаемость, изохорная теплоемкость. Расчет величин, для которых использование такого метода затруднительно, например свободной энергии или энтропии, можно провести, используя рассчитанную поверхность $E(V, T)$ и термодинамические соотношения.

Наряду с однородными системами рассматриваются и двухфазные [6] и рассчитываются параметры фазовых равновесий, а также свойства метастабильных состояний [15, 16].

6.2. Структура и корреляционные функции

Стационарные структурные характеристики, такие, как парная радиальная и многочастичные корреляционные функции, определяются непосредственным подсчетом числа частиц, попавших в дан-

ный интервал расстояний и (или) углов от выбранной частицы, с последующим усреднением по всем частицам и по времени. Наряду со структурой однородных фаз рассчитывались структура переходного слоя на границе двух фаз и микрокластеры [6].

Так же непосредственно вычисляются и временные корреляционные функции. Например, корреляционная функция величин $A[v(t), r(t)]$ и $B[v(t), r(t)]$, где A и B — известные функции координат и скоростей частиц, дается непосредственно выражением $K(t) = \langle A(\tau)B(\tau+t) \rangle$, где усреднение проводится по начальным моментами времени τ и, если выражения для A и B допускают это, по всем частицам системы. Четыре варианта непосредственного вычисления автокорреляционной функции скорости рассмотрено в [35].

Существует еще один способ вычисления, основанный на соотношении Винера—Хинчина

$$K(t) = \int g_{AB}(\omega) e^{i\omega t} d\omega / 2\pi,$$

где $g_{AB}(\omega)$ — взаимная спектральная плотность:

$\langle C_A(\omega)C_B^*(\omega') \rangle = \delta(\omega - \omega')g_{AB}(\omega)$,
 $C_A(\omega)$ — фурье-преобразование реализации $A(t)$. В численном расчете g_{AB} удобно оценить по формуле

$$g_{AB}(\omega) \sim \frac{1}{\tau_\Sigma} \sum_{i=1}^n C_{A_i} C_{B_i}^*$$

где A_i — реализация $A(t)$ на i -м временном интервале длиной $m\Delta\tau$.

Если для расчета $C_A(\omega)$ применять метод быстрого преобразования Фурье, то по сравнению с первым способом вычисления $K(t)$ достигается значительный выигрыш времени. Кроме того, соседние участки спектра получаемой функции $g_{AB}(\omega)$ статистически независимы и имеют одинаковую статистическую погрешность (в логарифмическом масштабе). Последнее удобно для анализа ошибок расчета $K(t)$. Этот метод пока не получил широкого распространения в ММД.

Наряду с трехмерными все больший интерес вызывают двумерные системы [21, 22], тонкие пленки [6, 7] и мономолекулярные слои, адсорбированные на поверхности [49, 50]. Отметим работу [49], где изучена структура и динамика системы 161604 атомов криптона, адсорбированных на поверхности графита.

6.3. Переносные свойства

Первый способ расчета коэффициентов переноса основан на вычислении зависимости среднеквадратичных смещений соответствующих величин от времени и использовании выражений типа соотношения Эйнштейна. Так, для коэффициента диффузии

$$\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle = 6Dt.$$

Другой способ связан с использованием формул типа (18), связывающих коэффициенты переноса с интегралами от соответствующих автокорреляторов. Совпадение коэффициентов переноса, рассчитанных этими двумя способами, служит хорошим критерием правильности расчета [35].

6.4. Неравновесная молекулярная динамика

В последнее время этот метод, основанный на приложении к системе градиентов средней скорости, концентрации или температуры, а также внешних сил, стал весьма популярен [45]. Систему с наложенным возмущением нельзя считать равновесной, однако, как правило, в каждой пространственной области такой системы существует максвелловское распределение с соответствующей температурой, что позволяет считать систему находящейся в состоянии локального термодинамического равновесия.

Можно выделить два типа методов неравновесной МД. В первом из них в ранних работах на систему налагаются стационарные либо периодические возмущения. При этом вычисляется либо непосредственный отклик системы на приложенное возмущение в виде потоков массы, импульса или энергии, либо ищется стационарный профиль пространственного распределения соответствующих параметров. Коэффициенты переноса находятся из феноменологических соотношений типа законов Ома, Ньютона и т. д., линейно связывающих отклик системы с возмущением, или путем сравнения рассчитанных профилей параметров с известными решениями уравнений гидродинамики. Например, в [46] наложение градиента скорости (моделирование течения Куэтта) совместно со стохастическими граничными условиями (см. разд. 7.1) позволило одновременно получить коэффициенты вязкости и теплопроводности по закону Ньютона и профилю температуры. В настоящее время этот подход существенно модифицирован (см., например, [48]). В уравнения вводятся дополнительные слагаемые, обеспечивающие заданные градиенты требуемых параметров при поддержании стационарности системы.

При малых наложенных возмущениях коэффициенты переноса, рассчитанные методом неравновесной МД, хорошо согласуются со значениями, получаемыми ММД для равновесных систем. При увеличении градиентов появляется возможность [47] исследовать отклонения систем от линейных законов (типа закона Ньютона для вязкости), т. е. получить зависимость, например, коэффициента вязкости от скорости деформации. Однако в этой области окончательной ясности еще нет, ибо получаемые зависимости зачастую сильно расходятся с имеющимися теоретическими представлениями [45].

Другой разновидностью метода неравновесной молекулярной динамики служит так называемый релаксационный метод [13, 14], в котором пространственная неоднородность создается лишь в начальный момент времени. Затем рассчитывается релаксация системы

к равновесию, которая сравнивается с известными теоретическими нестационарными решениями для сплошной среды.

В заключение отметим, что, как показывают многочисленные МД-расчеты, феноменологические соотношения (типа закона Ньютона или уравнений гидродинамики), считавшиеся справедливыми для сплошной среды, продолжают работать и в системах, состоящих всего из нескольких десятков частиц. Для объяснения этого нужно напомнить, что указанные соотношения строго получаются из кинетических уравнений для функции распределения. Последняя при этом рассматривается как макроскопическая величина, усредненная по физически бесконечно малому объему [51], содержащему достаточно большое число частиц. Поэтому феноменологические соотношения выполняются на пространственных масштабах, больших размера физически бесконечно малого объема.

Если предположить, что минимальный допустимый размер этого объема имеет порядок радиуса корреляции частиц, то МД-система с размером больше и порядка радиуса корреляции может рассматриваться как «сплошная среда». Таким образом, ММД позволяет уточнить понятие физически бесконечно малого объема и установить минимальные размеры системы, при которых ее еще можно считать сплошной средой [14].

7. Сильно неравновесные системы

В последнее время ММД стал применяться для моделирования систем, которые можно назвать сильно неравновесными, в отличие от систем, обсуждавшихся в предыдущем разделе, для которых выполняются условия локального термодинамического равновесия. Вначале выделим два типа задач: а) исследование эволюции неравновесной системы к равновесному состоянию, например изучение той стадии фазовых переходов, на которой происходит образование микрородышей новой фазы (см., например, [52, 53]), или релаксация дефектов в кристаллах [4]; б) исследование структуры и свойств «замороженных» систем (стекол) [2, 54—56]. При решении этих типов задач необходимо обладать эффективным средством управления энергией системы. Как правило, при этом речь идет о контроле над кинетической ее частью, поэтому эту задачу часто называют проблемой термостабилизации. Для задач первого типа необходимо отводить или подводить энергию при постоянной температуре системы; при исследовании же стекол необходимо иметь прежде всего методы управляемой закалки системы для получения желаемых параметров состояния вещества. Этому кругу вопросов посвящены разд. 7.1—7.3. Раздел 7.4 посвящен кинетике адсорбции. В разд. 7.5 рассматриваются пример стационарной сильно неравновесной ситуации — фронт ударной волны, моделирование химических реакций и релаксация дефектов в твердых телах.

7.1. Термостабилизация

Для достижения контроля над энергией системы используются различные способы, например масштабное преобразование скоростей всех частиц после определенного количества шагов счета для периодического приведения средней кинетической энергии частицы к заданному значению [57]. Другой способ — растяжение или сжатие МД-ячейки для поддержания на заданном уровне потенциальной энергии. Добавление в уравнение Ньютона дополнительного члена обеспечивает строгое постоянство температуры [58]. Никакой физической ситуации эти методы не соответствуют, поэтому более естественно использовать методы, имеющие под собой ясную физическую основу.

Здесь мы рассмотрим две ситуации, реализующиеся в природе. Первая соответствует взаимодействию системы с термостатом, которое происходит только через поверхность (т. е. нет равновесия с полем излучения). Для моделирования этого случая используют так называемые стохастические граничные условия (см., например, [46]): у частицы, входящей в МД-ячейку взамен убывшей, скорость распределена случайным образом с максвелловской функцией распределения для температуры.

Другая ситуация отвечает объемному взаимодействию системы с термостатом. Это может быть система, находящаяся в равновесии с излучением, или система, погруженная в другую среду (например, водяной пар в воздухе). Машинное моделирование здесь можно осуществить, вводя в уравнение Ньютона ланжевеновские слагаемые, белый шум и дополнительную силу трения. Такое моделирование, применяемое, например, для исследования поведения полимерной молекулы, находящейся в простой жидкости, называют броуновской динамикой [59]. Если для пара в воздухе правомерность такого подхода более или менее очевидна, то для случая с излучением требуется некоторое пояснение. Дело в том, что равновесное «черное» излучение обладает конечным временем корреляции $\tau_h \approx 0,44 \hbar/kT$ [60], в то время как у белого шума $\tau_h = 0$. Однако при температурах порядка 100 К это время сравнимо с временным шагом численного счета, т. е. во много раз меньше времен молекулярных процессов, и черное равновесное излучение можно считать белым шумом.

Конкретное моделирование производилось следующим образом. В силу, действующую на каждую частицу, на каждом шаге численного интегрирования вводились дополнительные слагаемые — случайная сила, равномерно распределенная в интервале $[-\sqrt{3G/\hbar}, \sqrt{3G/\hbar}]$ (G — спектральная плотность белого шума), и сила трения $(-k_f v)$, где коэффициент трения k_f связан с G согласно флуктуационно-диссипативной теореме ($k_f = G/2T_\circ$, T_\circ — температура шума, в состоянии равновесия $T = T_\circ$). Моделирование конкретной системы осуществляется соответствующим выбором G .

Предложенный способ термостабилизации обладает рядом дос

тоинств. Во-первых, помимо стабилизации температуры и энергии (в среднем) указанная процедура позволяет моделировать (путем соответствующего подбора спектральной плотности шума G) канонический ансамбль, отвечающий реальной ситуации. Во-вторых, систему можно из произвольного состояния выводить на заданное значение температуры шума. Причем, меняя спектральную плотность шума, можно задавать темп охлаждения (нагрева). Как следствие этого появляется возможность получать плотные вещества (например, стекла) с различной структурой. Иллюстрация этого будет дана ниже.

7.2. Кинетика образования кластеров в пересыщенном паре

Изучение кинетики образования малых групп молекул и атомов — кластеров является актуальной задачей во многих областях науки. В этой области исследований выполнено большое число теоретических и экспериментальных работ, однако существует огромное расхождение (до 17 порядков [61]) между скоростями нуклеации, полученными из различных теоретических моделей. Поэтому нельзя говорить и о согласии между теорией и экспериментом. Это потребовало новых методов изучения релаксации неравновесных состояний.

В [53] кинетика кластерообразования в переохлажденном плотном паре изучается ММД. В процессе релаксации системы к положению равновесия рассчитываются плотность кластеров различного размера и кинетическая энергия системы. Основная ячейка МД-системы содержала $N=40$ равномерно размещенных в объеме частиц, взаимодействующих с потенциалом Леннарда—Джонса. Рассмотрены две модели конденсации. В первом случае использовались периодические граничные условия и полная энергия системы сохранялась. Во втором случае с целью учета рассеяния скрытой теплоты конденсации в окружающей среде уходящие из основной ячейки частицы возвращались назад со скоростью, соответствующей температуре термостата (случайные граничные условия).

Из начального однофазного состояния с параметрами $T=2,0$, $\rho=0,32$ система переводилась в область лабильных состояний с $T=0,4$ путем последовательных масштабных преобразований скоростей частиц. Затем рассчитывалась зависимость функции распределения $n_k=N_k/N$ образующихся кластеров от времени. Для улучшения статистики моделирование производилось многократно при одних и тех же начальных термодинамических параметрах, но разных конфигурациях для скоростей и координат частиц, а результаты расчета усреднялись и вычислялась ошибка моделирования. Для распознавания кластеров из k частиц относительно каждой выбираемой по очереди частицы i , движущейся со скоростью v_i , рассматриваются окружающие ее частицы j . Если их относительная энергия $E_{ij}=(m/4)(v_i-v_j)^2+U_{ij}$ (где U_{ij} — энергия взаимодействия частиц i и j) — величина отрицательная, то считается, что данные

частицы принадлежат одному кластеру. Описанная процедура применяется далее к частице j и т. д.

Результаты расчетов кинетики образования кластеров на начальном этапе конденсации показывают, что вначале образуются димеры, затем — тримеры, а число димеров уменьшается и т. д., образование и рост больших кластеров идет за счет уменьшения количества меньших кластеров.

В случае моделирования системы с сохраняющейся полной энергией из-за выделения скрытой теплоты конденсации происходит испарение больших кластеров, т. е. процесс носит колебательный характер. Для второй модели колебания затухают (что видно из расчетов) тем быстрее, чем меньше размер системы. Это подтверждает, что вторая модель носит более реалистический характер, поскольку затухающие колебания числа малых кластеров согласно теории [62] действительно присущи стадии гомогенной нуклеации.

В работе [63] исследовалось кластерообразование в бинарной системе, состоящей из конденсирующего (пар) и неконденсирующего (буферный газ) компонентов. Параметры исследованной системы соответствуют пересыщенному жидкому раствору.

В этой работе применялся модельный метод учета взаимодействия молекул пара с буферным газом. Молекулы пара взаимодействуют между собой по потенциалу Леннарда—Джонса, а реальное взаимодействие пар—газ заменяется ланжевеновскими слагаемыми, как описано в разд. 7.1. При этом исследовалась зависимость кинетики образования кластеров от величины коэффициента трения, связанного с интенсивностью случайного источника флуктуационно-диссипационной теоремой. Для моделирования реальной системы коэффициент трения следует оценивать либо по газокинетической теории, либо по формуле Стокса, либо определять на основе предварительных МД-расчетов для полной системы.

Ланжевеновские слагаемые играют в этой модели двойную роль. Кроме учета взаимодействия пар — буферный газ, они описывают отвод тепла, выделяющегося при образовании кластеров, и обеспечивают постоянство температуры.

Одной из основных трудностей при изучении кластерообразования является определение понятия кластера. Упомянутый выше энергетический критерий, использованный в [53], неудовлетворителен, поскольку, как легко убедиться, несколько частиц, связанных попарно, могут обладать положительной полной относительной (относительно общего для них центра масс) энергией. Не годится также и критерий, требующий отрицательности полной относительной энергии группы частиц, так как при этом группа может разбиваться на несвязанные пространственно подгруппы. Не вполне удовлетворителен и возникший исторически первым геометрический критерий, определяющий кластер как группу частиц, в которой максимальное расстояние между парами не превосходит некоторого наперед заданного. Этот критерий может отнести к кластерам частицы, находящиеся в процессе «близкого столкновения».

В работе [63] предложен новый объединенный критерий распоз-

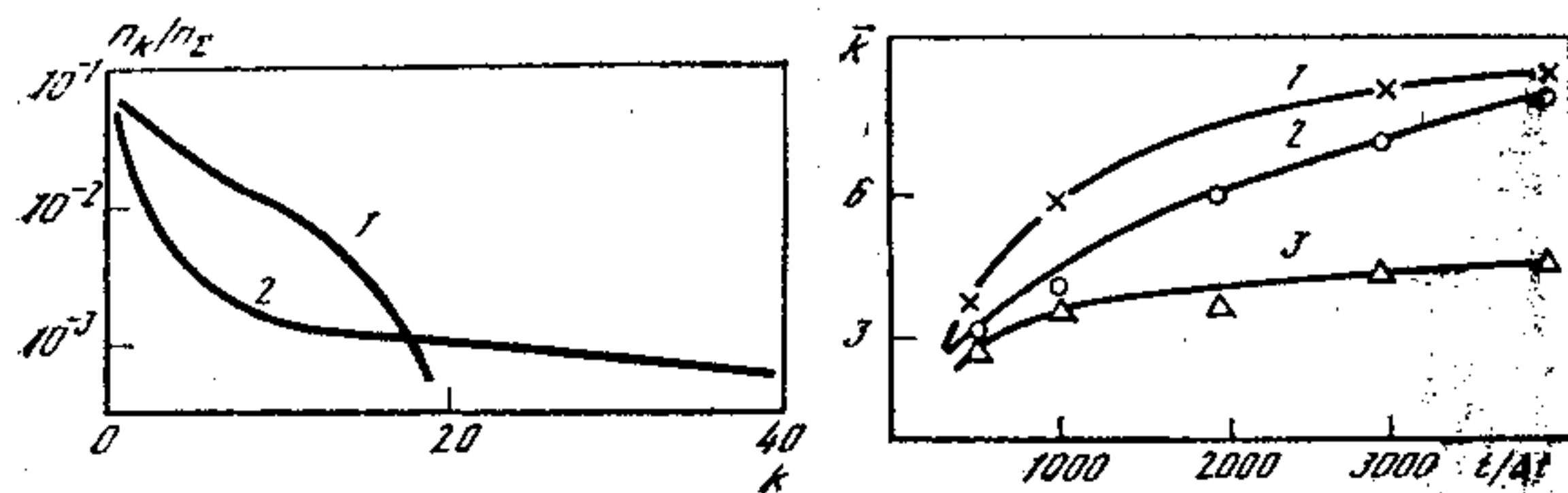


Рис. 6. Функция распределения кластеров для двух моментов времени ($k_f = 1,5$)
 1 — $t/\Delta t = 500$; 2 — $t/\Delta t = 3000$

Рис. 7. Изменение среднего размера кластера со временем для трех значений коэффициента трения
 $k_f = 1,5$ (1); 0,3 (2); 0,1 (3)

навания кластеров, в котором кластером считается геометрически близкая группа частиц (в указанном выше смысле), обладающая отрицательной полной относительной энергией. Прямые вычисления показали, что результаты расчетов с чисто геометрическим и объединенным критерием несколько различаются за счет обособления в отдельную группу «столкновительных комплексов».

На рис. 6 приведены плотности распределения кластеров в два различных момента времени. Видно, что, как и в случае однокомпонентной системы (см. выше), вначале появляются мелкие кластеры, а затем образование крупных кластеров сопровождается исчезновением малых.

На рис. 7 показана зависимость среднего числа частиц в кластере от времени для трех значений коэффициента трения. При больших значениях коэффициента трения кластерообразование протекает интенсивнее, что связано с большим темпом охлаждения. Кроме того, результаты расчетов функции распределения кластеров по размерам показывают, что при этом уменьшается количество номеров, хотя оно и остается значительным по абсолютной величине.

Из-за малого числа частиц в системе (108 частиц) можно провести лишь качественное сравнение модели с экспериментом. Экспериментально установлено [61], что увеличение концентрации буферного газа (это соответствует увеличению коэффициента трения) способствует ускорению процесса кластерообразования и, кроме того, средний размер кластера сначала возрастает, а потом перестает меняться. Эти особенности качественно хорошо воспроизводятся МД-расчетом. Отметим, что при дальнейшем увеличении давления буферного газа в численных результатах отмечается уменьшение среднего размера кластеров, однако такие давления экспериментально достигнуты не были.

7.3. Стекла

Обширная библиография по МД-моделированию стекол приведена в [2]. Зависимость структуры и свойств стекла от скорости закалки исследовалась в [64] для металлов и в [55] для ланжард-джонсовских систем. Закалка при этом проводилась последовательным дискретным уменьшением кинетической энергии системы.

В данной работе для получения аморфного состояния вещества при заданной плотности и температуре использовался предложенный выше метод дополнительных ланжевеновских слагаемых. Система из 108 частиц при плотности $\rho = 1,5$ из заданной случайным образом конфигурации с нулевыми скоростями частиц выводилась на стационарное состояние с температурой $T = 0,1$, соответствующей температуре случайного источника. Отметим, что, несмотря на нулевые значения скоростей, здесь речь идет именно об охлаждении, так как уже на первых нескольких шагах МД-расчета система со случайной конфигурацией приобретает весьма высокую кинетическую энергию вследствие начавшейся релаксации к равновесному распределению полной энергии между кинетической и потенциальной. При достижении заданной температуры ланжевеновский источник плавно выключается. Дальнейшей релаксации системы при этом не происходит, т. е. система достигает стационарного состояния. Исследовалась зависимость полной энергии конечного состояния системы от скорости охлаждения (закалки), которая определяется спектральной плотностью случайного источника G .

Зависимость стационарного значения энергии от интенсивности шума показана на рис. 8. На том же рисунке приведено время выхода системы на заданную температуру. Точка на оси ординат при энергии $E_{кр} = -0,6$ соответствует энергии гранецентрированного кристалла при данных плотности и температуре, т. е. равновесной энергии системы. Видно, что кривая $E(G)$ допускает плавную экстраполяцию (точки) к этому значению энергии. Таким образом, в данной работе показано, что при одинаковых плотности и температуре могут существовать различные аморфные твердые состояния (стекла), причем, как и должно быть, состояния тем ближе к равновесному, чем медленнее производится закалка. Отметим, однако, что при разумных затратах машинного времени таким способом получить равновесное кристаллическое состояние не представ-

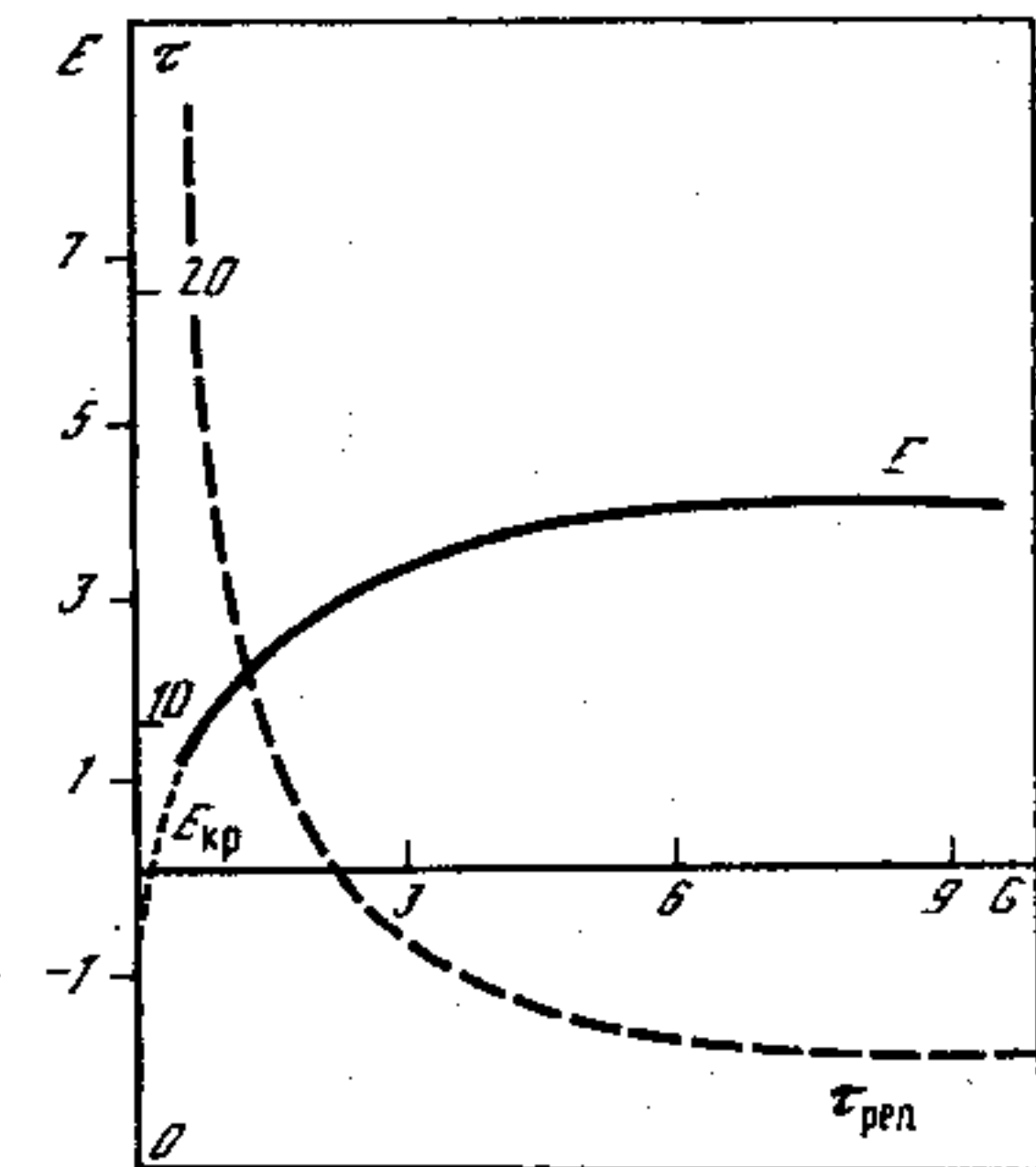


Рис. 8. Зависимость стационарной энергии системы и времени закалки от спектральной плотности случайного источника

ляется возможным. Предварительные расчеты парной корреляционной функции показывают, что структура полученных стекол также различна.

7.4. Взаимодействие атомов с поверхностями

Взаимодействие атомов (молекул) разреженного газа с поверхностями твердых тел рассматривалось в [65] путем МД-моделирования системы, состоящей из одного налетающего атома газа и некоторого плоского блока атомов решетки при заданных потенциалах взаимодействия. Интегрирование проводится от момента, когда атом входит в зону притяжения, и до момента, когда он ее покидает в случае отражения. Уравнения движения атомов решетки записываются только для их смещений относительно положения равновесия и предполагается, что эти смещения под действием налетающего атома не слишком велики (это ограничивает область энергий атома).

В простейшем случае рассматривалось движение только одного атома решетки, а остальные фиксировались в их положении равновесия. Был рассчитан коэффициент аккомодации для некоторых конкретных параметров и выявлена его зависимость от шага решетки. Выяснено, что вначале энергия газового атома переходит в кинетическую энергию атома решетки и переход в потенциальную энергию решетки происходит уже после отражения. Рассчитывались характеристики отраженных атомов. Моделировалось и наклонное падение.

Коэффициент прилипания определялся в [66]. Уравнения движения решались ММД как для налетающего атома, так и для всех атомов блока решетки (число их составляло несколько десятков). Блок решетки окружался слоем неподвижных атомов в положениях равновесия. Взаимодействие движущихся атомов с остальной частью образца учитывалось в приближении сплошной среды (потенциал Ми). При прилипании налетающего атома выделяется энергия. Чтобы смоделировать теплоотвод в массив образца, в уравнения движения атомов, ближайших к неподвижному слою, добавлялись ланжевенские слагаемые, обеспечивающие релаксацию температуры к равновесию.

Исследовалось прилипание при вертикальном падении. Проекция падающего атома помещалась в район центра блока решетки, а начальное расстояние от поверхности составляло несколько σ . Акт падения рассчитывался $\sim 10^2$ раз для различных начальных конфигураций в блоке решетки или различных положений проекции падающего атома. Прилипание фиксировалось по двукратному изменению направления вертикальной скорости атома. Коэффициент прилипания определялся по доле прилипших атомов в общем числе испытаний. Взаимодействие атомов считалось ланжевенским.

На рис. 9 приводятся результаты, полученные для прилипания атомов гелия к поверхности аргона при $T=4$ К. Там же приведены экспериментальные данные. При скоростях налетающего атома,

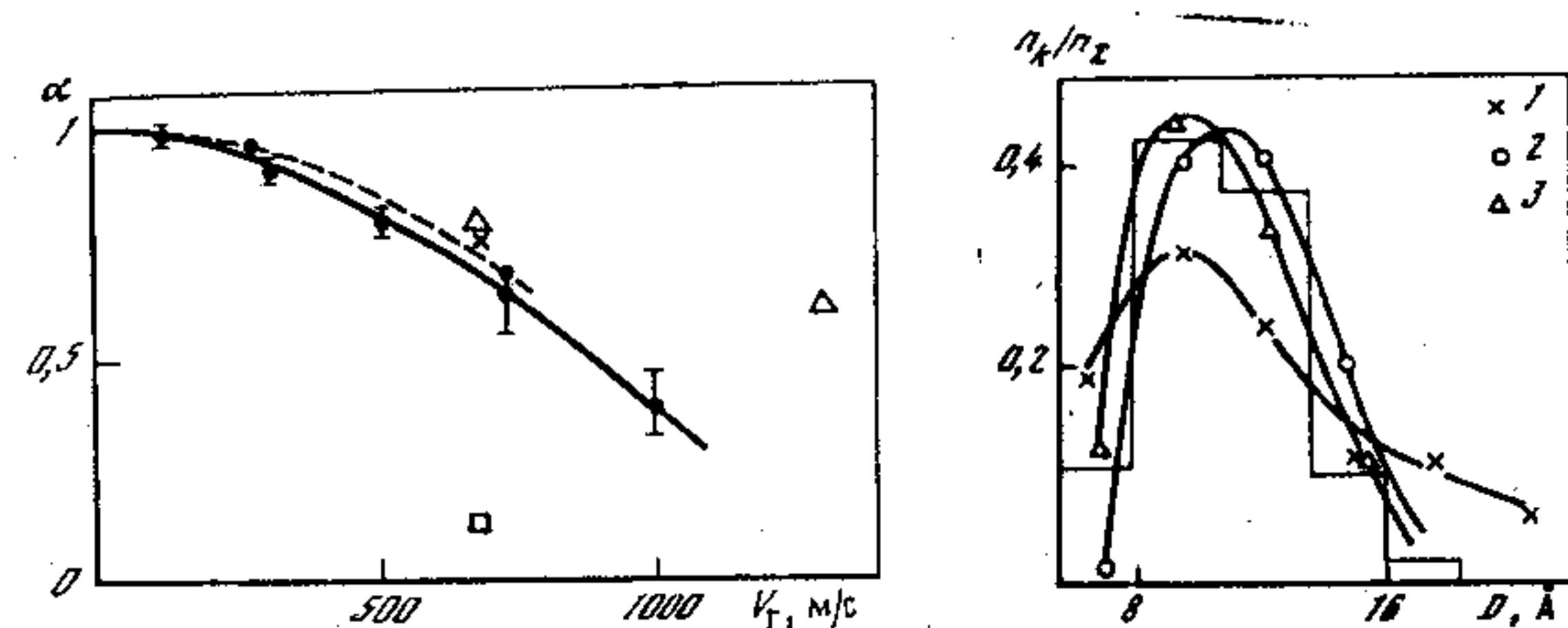


Рис. 9. Зависимость коэффициента прилипания гелия к аргону от скорости газа, $T_n=4$ К

Сплошная кривая — без теплоотвода, пунктир — с теплоотводом. Треугольники, крестик и квадратик — результаты различных экспериментов

Рис. 10. Распределение кластеров Pt по размеру D на графитовой подложке. Гистограмма — эксперимент; 1 — двумерная изотермическая модель; 2 — изотермическая модель с учетом взаимодействия с подложкой; 3 — модель с ланжевенской силой

меньших 10^3 м/с, расчет хорошо согласуется с результатами измерений. При этом исключение ланжевенских слагаемых, т. е. неучет теплоотвода, приводит к некоторому занижению коэффициентов прилипания. При скоростях, больших 10^3 м/с, измеренные значения превышают расчетные, что, возможно, объясняется шероховатостью поверхности в экспериментах. Если коэффициент прилипания мал, то прилипание после отскока от шероховатой поверхности и повторного столкновения с другим местом поверхности приводит к повышению измеряемого эффективного коэффициента прилипания.

Кластерообразование в системе атомов, прилипших к поверхности, изучалось в [67]. В начальной конфигурации адсорбированные атомы располагались случайным образом и затем ММД рассматривались процессы установления равновесной конфигурации адсорбированных атомов и образования кластеров. Эти процессы исследовались в рамках трех моделей. Первой моделью была двумерная система. Во второй было добавлено взаимодействие адсорбированных атомов с поверхностью в виде статического потенциального рельефа, соответствующего периодической структуре атомов подложки. В третьей модели дополнительно учитывался теплообмен адсорбированных атомов с подложкой путем введения ланжевенских слагаемых в уравнения движения — это необходимо для моделирования отвода тепла, выделяющегося при образовании кластеров. Во второй и третьей моделях адсорбированные атомы могли образовывать несколько слоев, т. е. модели были трехмерными. Число атомов составляло до 200. В плоскости подложки использовались периодические граничные условия.

На рис. 10 представлены результаты расчетов распределения

кластеров по размерам для адсорбированных атомов пластины на графите. В двумерной системе выхода на стационар не наблюдалось: с течением времени рост кластеров продолжался. Для двумерной системы на рис. 10 показано распределение кластеров в тот момент времени, когда это распределение было ближе всего к экспериментальному. Включение взаимодействия со статическим потенциальным рельефом подложки приводило к ограничению роста кластеров (на рис. 10 показано стационарное распределение) и к улучшению согласия с результатами измерений. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено для распределения, рассчитанного с учетом теплоотвода к подложке. Учет теплоотвода приводит к сдвигу стационарного распределения в сторону кластеров меньших размеров. Сходные результаты были получены для кластеров палладия на подложке из окиси магния.

Исследования в трехмерной модели позволили обнаружить появление второго слоя адсорбированных атомов в кластерах и зависимость этого процесса от температуры.

7.5. Другие неравновесные системы

Релаксация дефектов в твердых телах. ММД получил широкое применение при исследовании различных дефектов в твердых телах [4]. Наряду с равновесными конфигурациями значительное внимание уделялось процессам образования и релаксации дефектов. Моделировалось радиационное повреждение кристаллов в результате каскада атомных столкновений, инициированного быстрой частицей и приводящего к образованию большого числа вакансий и межузельных атомов. ММД позволил проследить атомные перестройки при рекомбинации вакансии и межузельного атома и определить то критическое расстояние между ними, когда начинается процесс их спонтанного сближения. Исследовалась также реакция взаимодействия примесей с точечными дефектами. Были предприняты также попытки смоделировать процессы миграции точечных дефектов в кристаллах и вдоль дислокаций. Наряду с кристаллами исследовались дефекты в структуре аморфных металлов (стекло). Обнаружено, что повышение концентрации дефектов приводит к укорочению времени жизни стекла и его релаксации в кристаллическое состояние [55].

Структура фронта сильных ударных волн. ММД был использован для моделирования крайне неравновесных процессов — ударного сжатия в жидкости и твердом теле (аргоне) [11, 12]. Вначале система приводилась в равновесие. Затем для создания ударной волны слой частиц, находящийся в торце счетной ячейки, начинал принудительно двигаться с заданной скоростью (1—3 км/с) в перпендикулярном направлении. В счетной ячейке формировались три области: несжатого и сжатого вещества, а между ними переходная область фронта ударной волны. После некоторого переходного периода процесс становился стационарным и для него были получены следующие результаты с помощью специально разработанного ме-

тода усреднения по перемещаемому слою с повторением этой процедуры по мере движения фронта.

Определена ширина скачка уплотнения (10—15 Å). Градиенты достигают 10^{16} К/см и переход вещества в сжатое и нагретое состояния происходит за времена, сравнимые с временем поступательной релаксации. Поэтому продольная хаотическая кинетическая энергия частиц растет быстрее, чем поперечная, и проходит через максимум. Функция распределения атомов по скоростям отличается от максвелловской. Существует зона, где продольные средние расстояния между атомами меньше поперечных. Проведенные расчеты показали, что использование уравнений механики сплошной среды в этом случае неправомерно.

Отметим еще два интересных результата, полученных В. Ю. Клименко с помощью ММД. Во-первых, моделировалось прохождение ударной волны через неоднородную по плотности жидкость. Флуктуация плотности создавалась путем изъятия нескольких десятков близко расположенных атомов: таким образом, образовывалось локальное понижение плотности. Было обнаружено, что флуктуация понижения плотности вызывала после прохождения ударной волны флуктуацию заметного повышения температуры, распространяющуюся на объем, больший объема начальной флуктуации плотности.

Во-вторых, было отмечено превышение неравновесной функции распределения электронов по скоростям во фронте ударной волны над максвелловской в области хвоста функции распределения. Оба эффекта — избыточные надтепловые электроны и флуктуации повышения температуры в месте первичных флуктуаций разрежения плотности — стимулируют активационные процессы во фронте ударной волны.

Химические реакции. Расчеты сечений реакций на основе численного моделирования ньютоновских уравнений движения получили широкое распространение в химической кинетике под названием метода классических траекторий (см., например, [68]). Этим методом исследуются элементарные процессы с участием тяжелых частиц: реакции обмена, рекомбинации и диссоциации, мономолекулярный распад, процессы межмолекулярной передачи и внутримолекулярной релаксации энергии, например рандомизации селективного возбуждения, колебательной релаксации и др. Наряду с простейшими двухатомными рассматриваются и многоатомные молекулы. Основные принципиальные трудности заключаются в определении потенциальной энергии как функции координат, адекватной моделируемому элементарному процессу. Начальные условия для частиц выбираются с помощью метода Монте-Карло. Скорости реакций находятся усреднением результатов, полученных ММД для достаточного набора начальных условий. Таким образом, метод позволяет получать результаты как для термических реакций, так и для неравновесных процессов.

ММД применяется для описания адиабатических процессов, когда взаимодействия между исходными компонентами реакции и между

ее продуктами описываются одной и той же потенциальной поверхностью. Для описания неадиабатических процессов, электронного возбуждения молекул переход с одной потенциальной поверхности на другую надо рассчитывать квантовомеханически. Применение ММД для таких реакций сохраняет смысл, лишь если область неадиабатичности существенно меньше всего фазового объема реакции.

Предприняты попытки расчета ММД химических реакций в жидкостях и на поверхности [69, 70]. Основной проблемой в этих расчетах является учет взаимодействия реагирующих атомов с окружением. Эти взаимодействия учитываются как непосредственным суммированием, так и эффективно, путем введения в уравнения движения реагирующих атомов дополнительных, ланжевеновских слагаемых. Эти слагаемые моделировали влияние колебательного движения окружающих атомов.

Заключение

В настоящее время можно считать законченной разработку принципиальных основ ММД. Для этого потребовалось затронуть такие фундаментальные проблемы, как возникновение необратимости, стохастизацию динамических систем, различие между прошлым и будущим и т. п. Важнейшим утилитарным результатом построенной теории является вывод о достаточности использования самых грубых схем численного интегрирования, удовлетворяющих требованию сохранения средней энергии. Это расширяет возможности ММД при тех же затратах машинного времени или сокращает затраты машинного времени при решении тех же задач.

ММД теперь применяется во многих вариантах (несколько неравновесных ММД, несколько изотермических и изобарических формулировок и др.). Представляет интерес систематизировать эти варианты с единых позиций и выдать рекомендации по областям их использования.

Перечислим основные трудности, которые сдерживают еще более широкое применение ММД. Во-первых, это плохое знание потенциалов межчастичного взаимодействия для многих веществ. Даже в случаях, когда эти потенциалы считаются известными, дальнейшее развитие исследований повышает требования к точности описания взаимодействий. Известно, однако, что даже в простейших случаях уточнение потенциалов взаимодействия является сложной задачей [71].

Во-вторых, некоторые процессы, например турбулентность, имеют такие радиусы корреляции, что соответствующие объемы содержат число частиц, недоступное пока для МД-моделирования. Аналогичная трудность возникает при попытках изучать неоднородные системы с большими перепадами концентраций, например разреженную газовую струю, в которой происходит конденсация. В задачах такого рода требуется определить тот минимальный круг вопросов, для исследования которых необходим ММД и за пределами которого

справедливы другие подходы (механика сплошной среды, уравнение Больцмана и др.) [72]. Следует подчеркнуть, что, как показал уже опыт применений ММД, проведение конкретных МД-расчетов часто очень сильно изменяет традиционные взгляды на границы фактической применимости многих подходов и представлений. Выше это было продемонстрировано на примерах представлений о размерах физически бесконечно малого объема и размерах системы, подчиняющейся законам статистической физики.

В-третьих, пока не удалось включить в ММД квантовые эффекты простым и универсальным образом. По-видимому, по крайней мере в квазиклассическом случае это возможно. Учет квантовых эффектов позволил бы расширить температурный диапазон, более широко исследовать химически реагирующие среды и др.

Abstract

A review on theoretical foundation of the molecular dynamics method (MDM) is given. Errors of the method and their accumulation are analyzed. The equations of motion which actually govern particles trajectories in MDM are discussed. The additional (compared to Newton equations) terms in these equations are investigated. The nature of statistical averaging in MDM as well as the requirements to the particles number and to accuracy of numerical integration of the motion equations are discussed. The stochastic properties of molecular systems are considered, namely, exponential divergence of the trajectories (Krylov—Kolmogorov entropy), the limits of the divergence from short and long times and power decay of autocorrelation functions.

Presented is a brief review on applications of MDM to calculation of thermodynamical and transport properties and structure of equilibrium and near-equilibrium systems as well as to research of highly nonequilibrium systems and processes: glass transition, clusters formation kinetics in oversaturated vapor, defects relaxation in solids, structure of strong shock waves in fluids, atom-surface interaction, chemical reactions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полухин В. А., Ухов В. Ф., Дзугутов М. М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. М.: Наука, 1981. 324 с.
2. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 288 с.
3. Лагарьков А. Н., Сергеев В. М. Метод молекулярной динамики в статистической физике // УФН. 1978. Т. 125, № 3. С. 409—448.
4. Кирсанов В. В., Орлов А. Н. Моделирование на ЭВМ атомных конфигураций дефектов в металлах // Там же. 1984. Т. 142, № 2. С. 219—264.
5. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987. 638 с.
6. Abraham F. F. Statistical surface physics: A perspective via computer simulation of microclusters, interfaces and simple films // Rep. Progr. Phys. 1982. Vol. 45. P. 1113—1161.
7. Бродская Е. Н., Пиотровская Е. М. Исследование поверхностных явлений методами численного эксперимента // Химия и термодинамика растворов. Ленинград: ЛГУ, 1986. Вып. 6. С. 54—120.
8. Федосеев Д. В., Чужко Р. К., Гривцов А. Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы: Вопр. кинетики и числ. моделирование. М.: Наука, 1978. 100 с.
9. Ашуров А. К., Евсеев А. М., Адхамов А. А. Расчет кинетических коэффициентов в молекулярно-кинетической модели жидкого аргона // ДАН СССР. 1975. Т. 220, № 2. С. 396—398.

10. Лагарьков А. Н., Сарычев А. К. Исследование модели лоренцева газа // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. Вып. 12. С. 171—211.
11. Клименко В. Ю., Дремин А. Н. Структура фронта ударной волны в жидкости // ДАН СССР. 1979. Т. 249, № 4. С. 840—843.
12. Клименко В. Ю., Дремин А. Н. Структура фронта ударной волны в твердом теле // Там же. 1980. Т. 251, № 6. С. 1379—1381.
13. Баженов А. М., Десятник В. Н. Определение температуропроводности в молекулярно-динамическом эксперименте: Температуропроводность расплавленного NaCl // Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21, № 4. С. 697—708.
14. Базылев С. В., Баженов А. М., Десятник В. Н. Релаксационный метод для определения вязкости в молекулярно-динамическом эксперименте. Пределы применимости уравнения Навье—Стокса // ТВТ. 1988. Т. 26, № 1. С. 70—76.
15. Байдаков В. Г., Галашев А. Е., Скрипов В. П. Устойчивость перегретого кристалла в молекулярно-динамической модели аргона // ФТТ. 1980. Т. 22, № 9. С. 2681—2687.
16. Галашев А. Е., Скрипов В. П. Изучение структуры переохлажденного жидкого аргона в молекулярно-механической модели // Физика низких температур. 1980. Т. 6, № 9. С. 1106—1111.
17. Проценко С. П., Байдаков В. Г. Молекулярно-динамическое исследование системы леннард-джонсовских дисков в области фазового перехода жидкость—газ: динамика, структура, термодинамические свойства // Термодинамические исследования метастабильных жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 14—24.
18. Цыкало А. Л., Концов М. М. Исследование влияния трехчастичных неаддитивных взаимодействий на термодинамические свойства плотных газов и жидкостей // ЖТФ. 1977. Т. 47, № 12. С. 2601—2607.
19. Цыкало А. Л., Багмет А. Д. Исследование ориентационной упорядоченности молекул нематических жидких кристаллов методом молекулярной динамики // ФТТ. 1978. Т. 20, № 5. С. 1326—1333.
20. Цыкало А. Л., Дорошенко Ж. Ф. Молекулярно-динамическое исследование структуры и термодинамических свойств плотных газообразных и жидких растворов // ЖТФ. 1979. Т. 49, № 7. С. 1520—1528.
21. Беданов В. М., Гадияк Г. В. Расчет изохоры в двумерной системе с потенциалом взаимодействия Леннарда—Джонса // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 10. С. 9—20.
22. Беданов В. М., Гадияк Г. В., Лозовик Ю. Е. Плотность фононных состояний в двумерных системах // ФТТ. 1985. Т. 27, № 2. С. 517—519.
23. Wood W., Erpenbeck J. Molecular dynamics and Monte-Carlo calculations in statistical mechanics // Annu. Rev. Phys. Chem., 1976. Vol. 27. P. 319—348.
24. Шноль Э. Э. Численные эксперименты с движущимися молекулами: Препр. Ин-та прикладной математики* им. М. В. Келдыша АН СССР № 88. М., 1975. 35 с.
25. Норман Г. Э. Стохастизирующий фон молекулярной динамики: Уравнения молекуляр: движения // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. Ч. 1. С. 58—62.
26. Валуев А. А., Норман Г. Э. Методы моделирования стохастической молекулярной динамики // Там же. С. 100—104.
27. Стратонович Р. Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1986. 480 с.
28. Гривцов А. Г., Ющенко В. С. Стохастичность и обратимость в молекулярной физике // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. Ч. 1. С. 52—55.
29. Заславский Г. М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 270 с.
30. Чириков Б. В. Динамический хаос в классических и квантовых системах // УФН. 1983. Т. 139, № 2. С. 360—363.
31. Валуев А. А., Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю. Уравнения метода молекулярной динамики // Термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1987. С. 11—17.
32. Каклюгин А. С., Норман Г. Э. О связи между необратимостью процесса измерения в квантовой механике и законом возрастания энтропии // Термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1987. С. 5—11.
33. Norman G. E., Valuev A. A. On nonideal plasma electrical conductivity // Plasma Phys. 1979. Vol. 21, N 6. P. 531—539.
34. Валуев А. А., Норман Г. Э. Метод молекулярной динамики в теории электронных коэффициентов переноса неидеальной плазмы // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15, № 4. С. 689—694.
35. Erpenbeck J. J., Wood W. W. Molecular-dynamics calculations of the velocity-autocorrelation function: Methods, hard-disk results // Phys. Rev. A — Gen. Phys. 1982. Vol. 26, N 3. P. 1648—1674.
36. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
37. Zwanzig R., Ailawadi N. K. Statistical error due to finite time averaging in computer experiment // Phys. Rev. 1969. Vol. 182, N 1. P. 280—283.
38. Чириков Б. В. Нелинейные резонансы и динамическая стохастичность // Природа. 1982. № 7. С. 15—25.
39. Alder B. J., Alley W. E. Generalized hydrodynamics // Phys. Today. 1984. Vol. 37, N 1. P. 56—63.
40. Валуев А. А., Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю. Исследование энтропии Крылова—Колмогорова леннард-джонсовских систем методом молекулярной динамики // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. Ч. 1. С. 59—61.
41. Alder B. J., Wainwright T. Velocity autocorrelation for hard spheres // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 18, N 23. P. 988—990.
42. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Ч. 2. 400 с.
43. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
44. Fox R. F. Long-time tails and diffusion // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 27, N 6. P. 3216—3233.
45. Hoover W. G. Computer simulation of many-body dynamics // Phys. Today. 1984. Vol. 37, N 1. P. 44—50.
46. Trozzi G., Ciccotti G. Stationary nonequilibrium states by molecular dynamics. II. Newton's law // Phys. Rev. 1984. Vol. 29, N 1. P. 916—925.
47. Paolini G. V., Ciccotti G., Massobrio C. Nonlinear thermal response of a Lennard-Jones fluid near the triple point // Phys. Rev. A — Gen. Phys. 1986. Vol. 34, N 2. P. 1355—1362.
48. Evans D. J. Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid // Ibid. P. 1449—1453.
49. Abraham F. F., Roudge W. E., Auerbach D. J., Koch S. W. Molecular dynamics simulations of the incommensurate phase of krypton on graphite using more than 100 000 atoms // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52, N 6. P. 445—448.
50. Nose S., Klein N. L. Molecular-dynamics calculations for ethylene adsorbed on graphite // Ibid. Vol. 53, N 8. P. 818—821.
51. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
52. Polymeropoulos E. E., Brickman J. Molecular dynamics study of the formation of argon clusters in the compressed gas // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 92, N 1. P. 59—63.
53. Желудков С. В., Инсенов З. А. Молекулярно-динамическое моделирование кинетики конденсации в пересыщенном паре // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 4. С. 1109—1111.
54. Zarzycki J. Glass structure // J. Non-Cryst. Solids. 1982. Vol. 52, N 1/3. P. 31—43.

* Далее ИПМ АН СССР.

55. *Yonezawa F., Nose Sh., Sakamoto Ch.* Computer simulation of the glass transition // Proc. VI Intern. Conf. on Liquid and Amorphous Metals. Vol. 1, Garmish-Partenkirchen, 1986. Oldenburg, 1987. P. 77—90.
56. *Nagel S. R., Grest G. S., Rahman A.* Quench echoes // Phys. Today, 1983, Vol. 36, N 10. P. 24—32.
57. *Tanaka H., Nakanishi K., Watanabe N.* Constant temperature MD calculation on LD fluid and its application to water // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78, N 5. P. 2626—2645.
58. *Nose S.* A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble // Mol. Phys., 1984. Vol. 52, N 2. P. 255—268.
59. *Allen M. P.* Algorithms for brownian dynamics // Mol. Phys., 1982. Vol. 47, N 3. P. 599—601.
60. *Рытов С. М.* Введение в статистическую радиофизику. М.: Наука, 1976. Ч. 1: Случайные процессы. 496 с.
61. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
62. *Abraham F. F.* On thermodynamics, phase structure and phase stability of the nonuniform fluid state // Phys. Rev. 1979. Vol. 53, N 2. P. 93—156.
63. *Валуев А. А., Желудков С. В., Инсепов Э. А., Подлипчук В. Ю.* Молекулярно-динамическое моделирование конденсации пересыщенного пара в среде буферного газа // Тез. докл. Всесоюз. шк. по фундаментальным проблемам физики ударных волн. Азау, 1987. ОИХФ, Черногоровка, 1987. Т. 1, ч. 1. С. 222—223.
64. *Полухин В. А., Братковский А. М., Вакс В. Г.* Молекулярно-динамическое моделирование стеклования жидкого натрия под давлением 20 кбар // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. Ч. 1. С. 8—15.
65. *Пярнпуу А. А.* Взаимодействие молекул газа с поверхностями. М.: Наука, 1974. 191 с.
66. *Жанкадамова А. М., Инсепов Э. А.* Расчет методом молекулярной динамики коэффициентов прилипания газов к поверхности // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 4. С. 140—141.
67. *Желудков С. В., Инсепов Э. А.* Моделирование кинетики двумерного зародышеобразования методом молекулярной динамики // Там же. № 9. С. 48—50.
68. *Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
69. *Tully J.* Dynamics of chemical processes at surfaces // Acc. of Chem. Res. 1981. Vol. 14. P. 188—194.
70. *Bergsma J. P. et al.* Molecular dynamics of the A + BC reaction in rare gas solution // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85, N 10. P. 5625—5643.
71. *Леонас В. Б., Родионов И. Д.* Исследования высокоэнергетического рассеяния атомов и молекул // УФН. 1985. Т. 146, № 1. С. 7—34.
72. *Инсепов Э. А., Каратаев Е. М., Норман Г. Э.* Кинетические модели гомогенной конденсации паров металлов в ударных трубах // Тез. докл. Всесоюз. шк. по фундаментальным проблемам физики ударных волн. Азау, 1987. ОИХФ, Черногоровка, 1987. Т. 1, ч. 1. С. 219—221.