

Метод классической молекулярной динамики: вклад в основания статистической физики

Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов

Аннотация

Работа посвящена принципиальным вопросам классического метода молекулярной динамики, зародившегося полвека тому назад как вычислительное средство решения задач статистической физики и ставшего к настоящему времени одним из важнейших численных методов в теории конденсированного состояния. Однако метод молекулярной динамики, основанный на решении уравнений движения системы многих частиц, оказался непосредственно связан с базовыми представлениями классической статистической физики, в частности, с проблемой возникновения необратимости. В работе проанализированы динамические и стохастические свойства молекулярно-динамических систем, связанные с локальной неустойчивостью траекторий и погрешностями численного интегрирования. Обсуждается природа вероятностного характера классической статистики. Предложена концепция, объясняющая на основе молекулярно-динамических расчетов с учетом физических факторов конечное время динамической памяти и возникновение необратимости в реальных системах.

Введение

В 1957 г. была опубликована работа Олдера и Вэйнрайта [1], в которой на ЭВМ были проинтегрированы классические уравнения движения для системы твердых сфер. Более подробно материал представлен в работе [2]. Были получены результаты как для уравнения состояния, так и для корреляционных функций. Рассматривались системы от нескольких десятков до нескольких сотен частиц. Подход, предложенный в [1, 2], получил название "метод молекулярной динамики" (ММД), поскольку первоначально под твердыми сферами понимались скорее молекулы, чем атомы.

ММД применяется к достаточно плотным и неидеальным системам, когда уже нельзя ввести понятие свободного пробега и теории, основанные на разложениях по малому параметру, теряют смысл. Вместе с тем желательно протягивать МД расчеты до таких параметров исследуемой системы, когда возможна стыковка с результатами, полученными для разреженных систем. Это позволяет перекрыть весь практически важный диапазон.

Уже в [3, 4] были рассмотрены системы атомов с реалистичными потенциалами межатомного взаимодействия Борна-Майера, Дебая и Леннарда-Джонса. В дальнейшем стали рассматриваться, в основном, системы взаимодействующих друг с другом атомов. Потенциалы межатомного взаимодействия усложнялись, чтобы описывать все более разнообразные физические объекты. Появился термин "атомистическое моделирование", который становится все более распространенным. Но и этот термин не охватывает всех приложений ММД, поскольку в рассмотрение уже включены электролиты, электрон-ионная плазма и др. Возможно, по этой причине, но сочетание "метод молекулярной динамики" оказалось очень

устойчивым и остается наиболее распространенным, хотя под "молекулами" понимаются теперь не только и не столько молекулы, а, как правило, атомы, ионы и даже электроны. Мы также будем пользоваться этим термином.

ММД стал к настоящему времени одним из важнейших методов в теории конденсированного состояния. Взаимодействия частиц друг с другом описываются различными парными и многочастичными потенциалами. Рассматривались термодинамические и транспортные свойства (уравнения состояния, диффузия, вязкость, теплопроводность и др.), структура, временные корреляционные функции и некоторые релаксационные процессы для самых разнообразных систем, включая простые жидкости, металлы, полупроводники, диэлектрики, ковалентные системы, неидеальную и пылевую плазму, коллоиды, стекла, полимеры и биополимеры, жидкие кристаллы и др. Описываются разные агрегатные состояния. Наряду с однородными системами моделировались фазовые равновесия и распад метастабильных состояний, кластеры, нанокристаллы, процессы на поверхности, ударные волны и солитоны, динамика радиационных повреждений в кристаллах, разрушение материалов и образование трещин, химические реакции, спектральные характеристики поглощения излучения и др. Огромное количество опубликованной за эти годы литературы породило и значительное число обзоров и монографий. Укажем, например, на [5–17].

Известны также попытки построить квантовый ММД, основанный на численном интегрировании уравнения Шредингера. Несмотря на некоторые успехи в этом направлении, все же не удалось создать пока квантового ММД, столь же универсального, как и классический ММД, основанный на решении уравнений Ньютона. В данном обзоре мы ограничимся классическим ММД, сосредоточившись на последовательном изложении теоретических основ метода.

Результаты, получаемые с помощью классического ММД, прекрасно согласуются с экспериментальными данными и аналитическими подходами там, где такое сопоставление возможно. Безусловная практическая работоспособность метода и простота лежащих в его основе посылок казалось бы не оставляют места для сомнения в его теоретической обоснованности. В связи с этим ММД обычно рассматривается как чисто вычислительный метод и многочисленные исследователи, которые его применяют, обычно совершенно не задумываются над тем, что же фактически вычисляется в ММД, вполне удовлетворяясь согласием с экспериментальными данными и прогностической силой ММД.

Однако на самом деле некоторые физики-теоретики давно осознали, что ММД, несмотря на свой численный характер и утилитарную направленность, непосредственно затрагивает основы классической статистической физики и, в свою очередь, нуждается в теории для своего логического обоснования. В связи с этим ММД поднимает очень серьезные вопросы.

Во-первых, полная энергия в ММД не сохраняется, в отличие от уравнений классической механики. Закон сохранения энергии не выполняется в расчетах ММД. Полная энергия в ММД флуктуирует, сохраняясь только в среднем. Этот факт был отмечен еще на начальном этапе развития ММД, но он не был должным образом оценен и рассматривался как второстепенная погрешность.

Во-вторых, еще Анри Пуанкаре показал, что классические динамические системы многих частиц относятся к системам с сильной локальной неустойчивостью [18]. В физику эти представления ввел выдающийся ученый Н. С. Крылов [19] в книге [20]. В связи с ММД на это обстоятельство, по-видимому, впервые обратил внимание Э. Э. Шноль [21]. Эти вопросы рассматривались в [11, 22–24]. Локальная неустойчивость означает, что различные траектории частиц, рассчитанные для одних и тех же заданных начальных условий, но, например, с разным шагом численного интегрирования отнюдь не соответствуют единственной точной ньютоновской динамической траектории и экспоненциально разбегаются

как от нее, так и друг от друга. А метод, задуманный как решение задачи Коши, но приводящий к пучку экспоненциально разбегающихся траекторий, совершенно неприемлем с точки зрения теории численных методов решения дифференциальных уравнений.

Несмотря на огромную разницу в масштабах, проблемы ММД очень близки к ограничению предела предсказуемости прогноза погоды [25–27]. Первый расчет предела предсказуемости траекторий частиц в ММД проведен в [22] для леннард-джонсовской системы.

Начиная с [28], уже в те годы ряд авторов обращали внимание на рост численных ошибок, обусловленный неустойчивостью уравнений движения [6, 21, 22, 29–33]. Было даже выдвинуто требование [30, 31], чтобы МД траектория была близка к гипотетическому точному решению уравнений Ньютона на протяжении всей своей длины, используемой для статистического усреднения. Ввиду невозможности удовлетворить этому требованию, Шноль [21] указал на необоснованность ММД, а Фокс [30] выразил сомнения в самой разумности этого метода. Работа [30] стимулировала прецизионные расчеты [31]. Однако вместо одной длинной МД траектории в этой работе для усреднений был использован набор коротких участков той же полной суммарной длины. Каждый короткий участок рассчитывался достаточно точно, однако начальные условия для них выбирались из канонического ансамбля с помощью метода Монте Карло. Поэтому работа [31] фактически не имела никакого отношения к задаче, ради которой эта работа была поставлена, что было отмечено еще в [34].

В-третьих, откуда в методе, основанном на решении обратимых уравнений Ньютона, возникает необратимость. А она несомненно возникает, поскольку ММД прекрасно описывает необратимые процессы в полном согласии с экспериментальными данными. Уже в 1967 г. в окружении Пригожина были проведены расчеты эволюции Н-функции для системы 100 твердых дисков [35] и ее восстановления при обращении траекторий во времени. Было обнаружено, что восстановление имеет место лишь для коротких траекторий в пределах 1-2 времен релаксации. Пригожин возвращался к этой работе и в 1989 г. [36]. Здесь же Пригожин привлекал и более поздние численные эксперименты [37, 38] по возникновению корреляций в системе твердых дисков в результате столкновений для выяснения причин возникновения необратимости.

Суть проблемы заключается в непрекращающихся безуспешных попытках доказать второе начало термодинамики, кинетическое уравнение Больцмана и другие необратимые закономерности, опираясь исключительно на обратимые уравнения Ньютона. Вопрос возник более ста лет назад, начиная с возражений, высказанных Больцману со стороны Цермело и Лошмидтом, см., например, [18, 39, 40]. С аргументами Больцмана в дискуссии с Цермело и Лошмидтом согласен Фейнман, сформулировавший их в таком виде: “События нашего мира необратимы в том смысле, что их развитие в одну сторону весьма вероятно, а в другую - хотя и возможно, хотя и не противоречит законам физики, но случается один раз в миллион лет” [41], стр. 119. Точку зрения Больцмана и Фейнмана разделяют Боголюбов, Чириков, Синай [40, 42, 43], Либовиц [44], Хувер [10]. Как и в [45] привлекаются соображения о колоссальном количестве атомов и молекул, из которых состоят макроскопические тела, о практической невозможности полного механического описания таких тел, т.е. фактической неполноте наших знаний, о нелинейности динамических систем [46] и т.п. Проблема необратимости обсуждается также в [47, 48]. Обращаться к ММД в поисках поддержки этой точки зрения пытался Евсеев, надеявшийся с помощью ММД построить “чисто механическую теорию термодинамики” [49].

Крылов [20] и Поппер [39] не разделяли точку зрения Больцмана и его единомышленников. Представление Больцмана, в силу теоремы возврата Пуанкаре, допускает существование мира с убывающей энтропией, а потому должно быть отвергнуто [39]. Больцману возражали Нейман [50], Ландау [45], Пригожин [36, 51, 52], Кадомцев [53], предполагавшие,

что только привлечение квантовой механики может обосновать необратимость. В оправдание Больцману можно сказать, что квантовая механика не была известна в его времена. Авторы [36, 53–55] также апеллировали к ММД. В [55–58] было замечено, что в уравнениях движения любой классической молекулярной системы существуют дополнительные слагаемые квантовой природы. Эти слагаемые малы, но конечны, имеют стохастическую природу и являются спусковым крючком для ляпуновской неустойчивости.

Дискуссия не утихает до сих пор, о чем свидетельствует и проведение круглого стола "Microscopic origins of macroscopic irreversibility" в программе 20-ой Международной конференции по статистической физике (Париж, 1998). Две противоположные точки зрения в присутствии двух тысяч ученых отстаивали Либовиц и Пригожин. Сухое и сокращенное изложение их эмоциональных речей приведено в [44, 51]. В устном докладе Либовиц очень пространно излагал МД результаты [59] как очень важный аргумент в пользу своей точки зрения. В [44] этой работе уделено лишь несколько строк, но Либовиц по-прежнему не видит ошибочности ее выводов, на что будет указано в параграфе 2.5.

В целом, можно сказать, что, по существу, ММД вошел в противоречие со существовавшими на тот момент устоявшимися представлениями классической статистической физики, которые очень четко изложены, например в [45]. Обсуждение этой группы принципиальных вопросов начато в работах [11, 22, 34, 60]. В их развитие были выполнены [23, 24] и написана настоящая работа. Рассматривается, какое место занимает ММД в системе основных понятий статистической физики и физической кинетики и где он дополняет курс [45], а где даже исправляет его некоторые исходные положения.

Первоначальный замысел ММД изложен в параграфе 1.1, где подчеркнуты и сразу же проявившиеся принципиальные трудности. Вызов, который ММД бросил устоявшимися представлениями классической статистической физики рассмотрен в параграфе 1.2. В разделе 2 проанализирована модель вещества, которая на самом деле исследуется в ММД. В параграфах 2.1–2.4 рассмотрено экспоненциальное разбегание траекторий частиц, вводятся понятия К-энтропии и времени динамической памяти применительно к задачам ММД, выясняется связь этих понятий с флуктуациями полной энергии, указывается на принципиальное ограничение времени памяти, обусловленное конечностью длины числа в компьютере. Параграфы 2.5 и 2.6 посвящены выводам из проделанного анализа: динамическим и стохастическим свойствам ММД, его негамильтоновости и другим следствиям для статистической физики. Проблемы ММД сопоставляются с задачей динамического хаоса [40, 42, 43, 61–63]. В разделе 3 мы возвращаемся к обсуждению парадигмы классической статистической физики, начатому в параграфе 1.2, и делаем попытку сформулировать новую парадигму, следующую из результатов классического ММД; кратко обозначены также реально существующие физические аналоги ошибок численного интегрирования.

1 ММД и традиционные представления статистической физики

1.1 Первоначальный замысел ММД

С точки зрения квантовой механики динамика многоатомной системы в нерелятивистском приближении может быть описана уравнением Шредингера с функцией Гамильтона вида

$$H = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2M_i} + \sum_\alpha \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha^{el} - \vec{r}_\beta^{el}|} - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha^{el}|}, \quad (1)$$

содержащем члены, соответствующие кинетической энергии ядер и электронов и кулонов-

ской энергии их взаимодействия. С формальной точки зрения на данном уровне описания полная информация о системе содержится в волновой функции $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{r}_\alpha^{el}\}, t)$ — решении уравнения $i\hbar\partial\psi/\partial t = \hat{H}\psi$. Принципиальные трудности при непосредственном решении подобной задачи приводят к необходимости построения приближенных методов исследования.

Тот факт, что электроны намного легче ядер, позволяет разделить движение ионов и электронов и рассматривать стационарную задачу для электронной подсистемы в адиабатическом приближении (приближении Борна-Оппенгеймера). В этом случае волновая функция может быть представлена в виде $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{r}_\alpha^{el}\}) = \Psi(\{\vec{r}_i\})\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{r}_\alpha^{el}\})$, где $\Psi(\{\vec{r}_i\})$ описывает движение ядер, а $\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{r}_\alpha^{el}\})$ параметрически зависит от координат ядер $\{\vec{r}_i\}$ и описывает электронную подсистему. При этом задача распадается на два уравнения $\hat{H}_{el}\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{r}_\alpha^{el}\}) = U(\{\vec{r}_i\})\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{r}_\alpha^{el}\})$ и $\hat{H}_i\Psi(\{\vec{r}_i\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\})$, где

$$H_{el} = \sum_{\alpha} \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\vec{r}_{\alpha}^{el} - \vec{r}_{\beta}^{el}|} - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}^{el}|}, \quad (2)$$

$$H_i = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2M_i} + U(\{\vec{r}_i\}). \quad (3)$$

Решение уравнения Шредингера для электронной подсистемы при фиксированных положениях ядер определяет собственные значения $U(\{\vec{r}_i\})$, параметрически зависящие от координат ядер. Таким образом, функция U является потенциалом межатомного взаимодействия. Обычно предполагается, что функция U соответствует основному состоянию электронной подсистемы. Переход к полностью классическому описанию многоатомной системы соответствует предположению о малости длины волны де Бройля по сравнению с характерным межчастичным расстоянием в системе, что имеет место при условии не слишком низких температур для большинства химических элементов, исключая самые легкие.

Таким образом, динамика N взаимодействующих атомов может приближенно описываться системой классических уравнений движения

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad i = 1, \dots, N, \quad (4)$$

или

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{v}, \quad (5)$$

где m_i , \vec{r}_i и \vec{v}_i — масса, координата и скорость i -ой частицы, $i = 1, \dots, N$, \vec{F}_i — сила, действующая на нее, определяется как

$$\vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}. \quad (6)$$

Функция U обуславливает физические свойства исследуемой системы и задается исходя из определенных теоретических моделей. В настоящее время исследования межатомного взаимодействия на основе решения квантово-механических уравнений для электронной подсистемы возможны лишь для систем с небольшим числом частиц (до нескольких сотен). В МД расчетах больших систем используются классические потенциалы взаимодействия. При этом в общем случае

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i<j}^N u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k}^N u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (7)$$

В простейших случаях (например, для моделирования инертных газов) достаточно учитывать лишь эффективный парный вклад в энергию взаимодействия. Точность описания свойств полупроводников и металлов существенно возрастает при учете многочастичных компонент (см., например, [64–68]).

При определении конкретного типа функции U зачастую стремятся учесть результаты квантово-механических моделей. Простейший пример: описание притяжения на больших расстояниях r^{-6} в потенциале Леннарда-Джонса, которое соответствует дисперсионному (ван-дер-ваальсовскому) взаимодействию атомов. В некоторых случаях функция U находится полностью эмпирически из условия соответствия набора характеристик модели экспериментальным данным и/или результатам квантово-механических расчетов [69–73]. При этом некоторые свойства веществ могут быть, вообще говоря, с одинаковой точностью описаны не одним, а целым семейством потенциалов [74].

Для численного интегрирования динамических уравнений используются схемы конечно-разностной аппроксимации. Наибольшее распространение получили схемы, в которых ошибка аппроксимации второй производной $d^2\vec{r}_i/dt^2$ проходит по разностной схеме второго порядка

$$\frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2} = \vec{F}_i(t). \quad (8)$$

где Δt — шаг численного интегрирования. Простейшей такой схемой является схема Эйлера первого порядка точности по координатам и скоростям

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t \quad \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \Delta t) \Delta t. \quad (9)$$

Широко используется схема Верле в скоростной форме (второго порядка точности):

$$\begin{aligned} \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) &= \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \frac{\Delta t}{2} \\ \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\vec{F}_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{m_i} \frac{\Delta t}{2}, \end{aligned} \quad (10)$$

Оптимальность схем типа (8) - (10) по соотношению точность – производительность была выяснена в серии работ [75, 76], где проведены систематические исследования экономичности самых различных схем разных порядков точности применительно к задачам МД. Для этого было найдено число операций, затрачиваемых в этих схемах на единицу временной длины МД траектории. Идею можно пояснить на следующих рассуждениях.

Рассмотрим некоторый отрезок МД траектории. Пусть для его расчета, например, с помощью схемы (10) требуется M_1 шагов. Пусть ту же точность (по флуктуации полной энергии) можно достичь с помощью схемы более высокого порядка точности за M_2 шагов. Очевидно, $M_2 < M_1$. Однако при этом на каждом шаге вычисление сил (наиболее затратная часть программы) повторяется несколько раз; обозначим это число как m_2 . Таким образом, производительность схемы определяется величиной $m_2 M_2$. Оказалось, что для стандартных, близких к максимально возможным значениям шагов численного интегрирования $M_1 < m_2 M_2$ (для схемы (10) $m_1 = 1$) для всех исследованных в [75, 76] схем. Поэтому схемы типа (8) и оказались наиболее экономичными для задач МД. Ситуация меняется, лишь когда шаг численного интегрирования уменьшается в разы и более, тогда

$m_2 M_2 < M_1$. Т.е. в этом случае более производительными оказываются схемы более высокого порядка точности. Однако такие точности в стандартных МД расчетах не применяются (см. также раздел 4.2). До работ [75, 76] оптимальность схем типа (8) была угадана из интуитивно эмпирических соображений.

При выборе шага интегрирования Δt нужно учитывать такую физическую характеристику системы, как максимальная частота колебаний, возникающих в ней. Другое физическое ограничение обусловлено тем, что энергия взаимодействия должна мало меняться на длине, на которую смещаются частицы за время Δt . Эта характеристика не усредненная, а касается каждой частицы. В связи с этим может использоваться переменный шаг.

ММД можно отнести к компьютерным экспериментам, т.е. к численным методам, которые, как и реальные эксперименты, можно разделить на две части: экспериментальную установку и средства диагностики. Действительно, решение по численным схемам (8) - (10) или любой иной дает нам исчерпывающие сведения о траекториях частиц, т.е. полностью определяет исследуемую систему – это есть аналог экспериментальной установки.

Рассчитанные траектории частиц содержат исчерпывающую информацию о системе, все сведения о ее свойствах. Важно лишь научиться извлекать эти сведения, т.е. разработать средства диагностики, соответствующие каждому из свойств. Для этой цели в ММД используются самые общие, *строгие соотношения* статистической физики и физической кинетики. Приведем несколько примеров.

Температуру частиц можно определить, рассчитав их среднюю кинетическую энергию, или по распределению частиц по энергиям (скоростям). Совпадение между собой результатов этих двух способов говорит о том, что в системе установилось равновесие по этому параметру. Давление находится из вириального соотношения (однако существуют нерешенные вопросы [77, 78]), теплоемкость - как разность среднего квадрата U и квадрата среднего U и т.д. Коэффициенты переноса рассчитываются как по формулам Грина-Кубо, так и из соотношений Эйнштейна-Герцфельда. Совпадение между собой результатов этих двух способов позволяет проверить правильность работы программы и установление равновесия в системе. Некоторые возникающие при этом тонкости обсуждаются на примере коэффициента диффузии в [79]. Подробнее о формулах для коэффициентов переноса см., например, [80]. Необходимость анализа точности диагностики в ММД также указывает на аналогию с реальным экспериментом.

ММД позволяет исследовать флуктуации. Особый интерес представляет случай электрон-ионной невырожденной плазмы, где возможны флуктуации разной природы. При моделировании неидеальной равновесной плазмы фактически в рамках одного расчета, как и в реальной плазме, возникают все виды флуктуаций. ММД дает единый подход к рассмотрению флуктуаций плотности свободных зарядов, парных электрон-ионных флуктуаций, состояний электронов, локализованных в длинноволновых флуктуациях плотности и других возможных флуктуаций. Однако для изучения флуктуаций каждого типа требуется своя диагностика. В [81] представлен метод диагностики флуктуаций плотности. Парные электрон-ионные флуктуации (парные флуктуации или просто пары) рассмотрены в [82–84]. Обсуждается, как парные флуктуации при увеличении энергии связи и времени жизни и уменьшении неидеальности переходят в состояния, которые можно соотнести с высоко-возбужденными атомами. Уточняются представления о части спектра, примыкающей к границе ионизации.

Как уже отмечалось, ММД даёт прекрасное согласие с экспериментальными данными. И этот факт никак не менялся с годами, когда, по мере развития компьютеров расширялись возможности ММД, а в связи с прогрессом экспериментальной техники возрастала база данных для сравнения. Всё это позволяло специалистам, работавшим в области приложений ММД, не обращать внимание на принципиальные вопросы.

А тревожный звонок прозвучал уже на заре развития ММД. Было обнаружено, что полная энергия системы $E = E_{kin} + U$, где $E_{kin} = \sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2 / 2$ — кинетическая энергия системы частиц, флуктуирует при МД расчете. А в некоторых численных схемах наблюдался даже дрейф полной энергии E . Практический вывод был сделан чисто эмпирически, без анализа причин: были отобраны схемы, основанные на (8), которые не дают дрейфа E и в которых флуктуации полной энергии системы относительно среднего значения имеют стационарный характер. Простейшей схемой, удовлетворяющей этому условию является схема Эйлера (9). Схема Верле (10) также обеспечивает выполнение условия стационарности E . Только в [11] было сформулировано общее требование к разностным схемам для ММД: ошибка в аппроксимации второй производной должна быть чётной по времени.

Таким образом, схемы (8) - (10) и их некоторые вариации получили массовое распространение в ММД благодаря не только наибольшей производительности относительно задач ММД, но и их стационарности по отношению к полной энергии E .

Однако факт несохранения полной энергии является принципиальным указанием на то, что траектории частиц, рассчитанные в ММД, не удовлетворяют уравнениям Ньютона, поскольку для этих уравнений полная энергия должна была бы сохраняться тождественно вдоль траекторий, полученных из решения задачи Коши. Таким образом, реальный ММД оказался не соответствующим его первоначальному замыслу. Однако на это несоответствие, в силу “победоносности” достижений ММД, должного внимания не обращалось. Флуктуации полной энергии рассматривались как незначительная погрешность метода и их величину указывали в своих публикациях лишь наиболее аккуратные специалисты.

1.2 ММД как вызов устоявшимся представлениями классической статистической физики

На первой странице курса [45] сформулирован предмет статистической физики как *“изучение особого типа закономерностей, которым подчиняются поведение и свойства макроскопических тел, т.е. тел, состоящих из колоссального количества отдельных частиц — атомов и молекул”*. Затем сделаны следующие утверждения.

“Составляя уравнения движения механической системы в числе, равном числу степеней свободы, и интегрируя их, мы принципиально можем получить исчерпывающие сведения о движении системы. Однако если нам приходится иметь дело с системой, хотя и подчиняющейся законам классической механики, но обладающей колоссальным числом степеней свободы, то при практическом применении методов механики мы сталкиваемся с необходимостью составить и решить такое же число дифференциальных уравнений, что представляется, вообще говоря, практически неосуществимым. Следует подчеркнуть, что если бы даже и можно было проинтегрировать в общем виде эти уравнения, то совершенно невозможно было бы подставить в общее решение начальные условия для скоростей и координат всех частиц.”

Эти утверждения находятся в прямом противоречии с предметом ММД. В этом методе составляются уравнения движения механической системы многих частиц в числе, равном числу степеней свободы, эти уравнения численно интегрируются, и, таким образом, получают исчерпывающие сведения о движении системы и ее свойствах. ММД имеет дело с системой, подчиняющейся законам классической механики и обладающей колоссальным числом степеней свободы. Уже известны расчеты, проведенные для системы из 300 миллиардов частиц [85], т.е. с числом степеней свободы более одного триллиона. Таким образом, показано, что составить и решить такое же число дифференциальных уравнений практически осуществимо. При этом оказалось возможным подставить в общее решение начальные условия для скоростей и координат всех частиц.

Как будет видно из раздела 3.1, утверждения [45] все же имеют глубокий смысл, однако по совсем иным причинам.

Следующие утверждения, сделанные в [45] заключаются в том, что *“при весьма большом числе частиц появляются новые своеобразные закономерности. Эти — так называемые статистические — закономерности, обусловленные именно наличием большого числа составляющих тело частиц, ни в какой степени не могут быть сведены к чисто механическим закономерностям. Их специфичность проявляется в том, что они теряют всякое содержание при переходе к механическим системам с небольшим числом степеней свободы. Таким образом, хотя движение систем с огромным числом степеней свободы подчиняется тем же законам механики, что и движение систем из небольшого числа частиц, наличие большого числа степеней свободы приводит к качественно новым закономерностям.”*

ММД позволяет выяснить, могут или не могут быть сведены статистические закономерности к чисто механическим закономерностям, в чем проявляется их специфичность, что такое *“небольшое”* и *“огромное”* число степеней свободы. Мы к этому вернемся в разделе 3.2.

Следующее утверждение из [45], это то, что *“выводы и предсказания о поведении макроскопических тел, которые позволяет делать статистика, имеют вероятностный характер. Этим статистика отличается от механики (классической), выводы которой имеют вполне однозначный характер. Следует, однако, подчеркнуть, что вероятностный характер результатов классической статистики сам по себе отнюдь не лежит в самой природе рассматриваемых ею объектов, а связан лишь с тем, что эти результаты получаются на основании гораздо меньшего количества данных, чем это нужно было бы для полного механического описания (не требуются начальные значения всех координат и импульсов).”*

ММД позволяет проверить, лежит или не лежит вероятностный характер результатов классической статистики в самой природе рассматриваемых ею объектов. Этому посвящен раздел 3.3.

Следующее принципиальное утверждение [45] заключается в том, что *“как известно, классическая механика сама по себе полностью симметрична по отношению к обоим направлениям времени. Уравнения механики остаются неизменными при замене времени t на $-t$, поэтому, если эти уравнения допускают какое-либо движение, то они же допускают и прямо противоположное, при котором механическая система проходит через те же самые конфигурации в обратном порядке. Естественно, что такая симметрия должна сохраниться и в основанной на классической механике статистике.”*

ММД основан на классической механике, однако отсюда еще не следует, что уравнения ММД симметричны по отношению к обоим направлениям времени. Известно, что результаты ММД находятся в полном согласии с законом возрастания энтропии. Мы рассмотрим ниже, каким образом возникает необратимость в статистике, основанной на уравнениях ММД.

Изложенные выше представления о предмете статистической физики и ее основанности на уравнениях движения классической механики, об огромном числе атомов и молекул, специфичности статистических закономерностей и их несводимости к механическим закономерностям, вероятностном характере результатов классической статистики, все это входило в общепринятую парадигму и текст из [45] эту парадигму вполне отражает.

Раздвоение начинается лишь в вопросе о возникновении необратимости. Выше отмечалось, что многочисленные попытки вывести необратимость из обратимых уравнений Ньютона длятся уже более ста лет и не принесли результатов. И несмотря на этот неутешительный итог именно опора исключительно на уравнения Ньютона являлась, да и является

неотъемлемой частью парадигмы классической статистической физики.

Один из авторов настоящей работы (Г.Э.Н.) провел в 1998 г. в кулуарах 20-ой Международной конференции по статистической физике в Париже неформальный опрос ведущих специалистов, участвовавших в конференции, сразу после докладов Либовица и Пригожина. И все они, без единого исключения, ответили, что они скорее на стороне Либовица, который пытался привести доводы в пользу достаточности уравнений Ньютона для обоснования классической статистической физики. Пригожин, который высказывал противоположную точку зрения, оказался в одиночестве. Так что такой же маргинальной (с точки зрения большинства специалистов) является и приводимая в следующем абзаце точка зрения Ландау¹.

Согласно [45], *“вряд ли сформулированный таким образом закон возрастания энтропии вообще мог бы быть выведен на основе классической механики.”* Единственный выход Ландау видит в привлечении квантовой механики, поскольку *“квантовая механика в действительности существенным образом содержит неэквивалентность обоих направлений времени. Эта неэквивалентность проявляется в связи с основным для квантовой механики процессом взаимодействия квантовомеханического объекта с системой, подчиняющейся с достаточной степенью точности классической механике. Именно, если с данным квантовым объектом последовательно происходят два процесса взаимодействия (назовем их A и B), то утверждение, что вероятность того или иного результата процесса B определяется результатом процесса A , может быть справедливо лишь в том случае, если процесс A имел место раньше процесса B ”*(см. также [86] § 47). Заметим, что это развернутое мнение Ландау перекликается с близким, но очень кратким замечанием фон Неймана, сделанным еще в 1929 г. [87], с. 337. Однако там же фон Нейман отметил, что остаётся невыясненным, имеет ли какое-нибудь отношение необратимость процесса измерения к необратимости реально происходящего.

Ландау заключает обсуждение следующими утверждениями. *“Таким образом, в квантовой механике имеется физическая неэквивалентность обоих направлений времени, и в принципе закон возрастания энтропии мог бы быть ее макроскопическим выражением. В таком случае должно было бы существовать со держащее квантовую постоянную \hbar неравенство, обеспечивающее справедливость этого закона и выполняющееся в реальном мире. Однако до настоящего времени никому не удалось сколько-нибудь убедительным образом проследить такую связь и показать, что она действительно имеет место. Вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается, таким образом, открытым.”*

Мы полагаем, что мнение Ландау не только не является маргинальным, а, наоборот, основополагающе для новой парадигмы классической статистической физики. Поэтому подчеркнем, что в классическом ММД никаких проблем с необратимостью не существует: необратимость возникает сама собой при проведении расчета. Таким образом, при обсуждении классического ММД мы рассмотрим, не возникают ли в этом методе какие-то факторы, которые можно было бы поставить в соответствие, пусть только качественное, а не количественное, малым квантовым поправкам к классическим уравнениям движения. Этому посвящены разделы 3.4 и 3.5.

¹Один из авторов настоящей работы (Г.Э.Н.) спросил однажды Е.М.Лифшица, по каким источникам они с Л.Д.Ландау писали этот параграф книги. На что Евгений Михайлович энергично ответил “этот раздел Дау писал сам. Наверное, это были его собственные мысли”

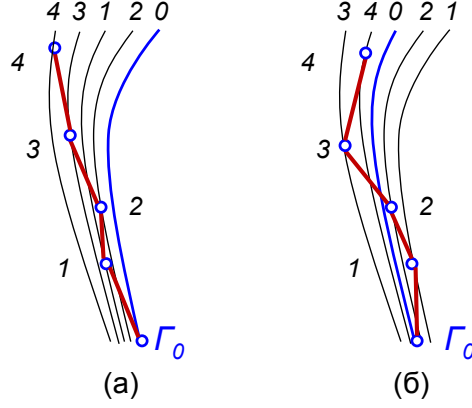


Рис. 1: Схематическая иллюстрация начального участка траектории, рассчитываемой в ММД в двумерном случае (а) и для двумерной проекции трехмерного случая (б). Сплошными линиями показаны ньютоновские фазовые траектории МД системы, проходящие вблизи начальной конфигурации Γ_0 , на которые попадает решение конечно-разностной аппроксимации.

2 Модель вещества, которая фактически исследуется в ММД

2.1 Экспоненциальная неустойчивость траекторий частиц

С математической точки зрения ММД заключается в решении системы обыкновенных дифференциальных уравнений (4) или (5) при заданных начальных условиях (\vec{r}^0, \vec{v}^0) (точка в $6N$ -мерном фазовом пространстве), где $\vec{r}^0 = (\vec{r}_1^0, \dots, \vec{r}_N^0)$ и $\vec{v}^0 = (\vec{v}_1^0, \dots, \vec{v}_N^0)$. В практически важных случаях силы, действующие на частицы, представляют собой достаточно гладкие функции координат, при этом справедлива теорема существования и единственности решения задачи Коши. Это значит, что существует точное решение (траектория) $(\vec{r}^d(t), \vec{v}^d(t))$ (d — обозначает “динамическая”) для данной системы (4) или (5) и заданной начальной конфигурации (\vec{r}^0, \vec{v}^0) . Это решение представлено на рис. 1 кривой 0, начинающейся из точки Γ_0 .

Решение указанной системы дифференциальных уравнений может быть найдено лишь численно (начиная с $N \geq 3$) на основе конечно-разностной аппроксимации (см., раздел 1.1). Заданный тип схемы и шаг интегрирования однозначно определяют функцию $\{\vec{r}^n(\Delta tk), \vec{v}^n(\Delta tk), k = 0, 1, \dots\}$ (n — обозначает “численная”). Конечно-разностное решение представлено на рис. 1 ломаной линией, обозначенной буквами МД. Обратим внимание на то, что в силу приближённости решения уже следующая после точки Γ_0 точка 1 не лежит на исходной траектории 0. Через точку 1 можно провести другую траекторию — точное решение системы (4), — обозначенную цифрой 1. Точка 2 попадает на новую ньютоновскую траекторию 2 и т.д. На схематичном рис. 1 представлены еще две точки на МД траектории и соответствующие им ньютоновские траектории 3 и 4. Очевидно, что линии 0,1,2,3 и 4 не могут пересекаться в силу однозначности и единственности решения задачи Коши.

Из рис. 1 сразу становится ясно, как происходит процедура “огрубления” ньютоновской траектории в ММД. А именно “огрубление” необходимо для возникновения необратимости - вопрос, к разным аспектам которого мы еще будем возвращаться.

Все точки на МД траектории описываются числами, число знаков которых конечно, одно и то же и определяется используемым компьютером. Все остальные точки на траекториях 0-4 являются иррациональными, поскольку они принадлежат гипотетическим точным решениям системы уравнений Ньютона (4). Именно поэтому точки 0-4 и все по-

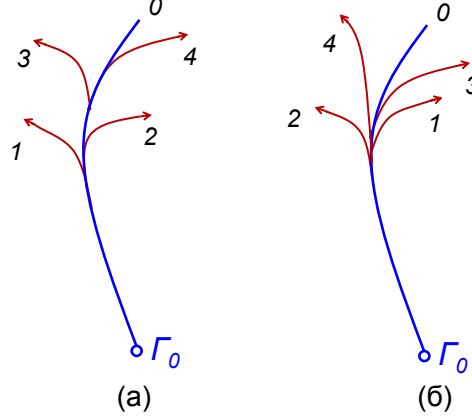


Рис. 2: Схематическая иллюстрация в линейном масштабе разбегания МД траекторий (показаны пунктиром) по отношению к гипотетическому точному решению задачи Коши (сплошная кривая 0). МД траектории рассчитаны с монотонно увеличивающейся точностью при переходе от траектории 1 к траектории 5 (а) и с одной и той же точностью для всех траекторий 1-5 (б). Как траектория 0, так и траектории 1-5 имеют одни и те же начальные условия Γ_0 . Моменты отклонения МД траекторий от точного решения соответствуют различным временам динамической памяти t_m в случае (а) и одному и тому же времени t_m в случае (б). Масштаб выбран линейным, поэтому совпадение МД траекторий и точного решения на участке $0 < t < t_m$ иллюстрирует тот факт, что относительная погрешность координат и скоростей все еще очень мала, хотя и экспоненциально возрастает (см. рис. 13).

следующие точки на МД траектории оказываются принадлежащими к разным решениям системы уравнений Ньютона (4). Сам по себе этот факт не был бы страшен, можно сказать, даже зауряден для численных методов, если бы эти решения оставались в первоначально малой ϵ -окрестности траектории 0. Однако в силу Ляпуновской неустойчивости ньютоновские траектории, рассчитанные из близких к точке Γ_0 , но не совпадающих с ней начальных условий, экспоненциально разбегаются со временем. При переходе к точкам 2, 3 и т.д. эффект только усилится. Поэтому МД траектория будет экспоненциально уходить от точной траектории 0.

На рис. 1а схематично представлен двумерный случай. Можно ожидать, что для него большинство МД траекторий, рассчитанных с помощью различных конечно-разностных аппроксимаций не будут пересекать ньютоновское решение 0 и в среднем монотонно удаляться от него. Для трехмерного случая (рис. 1б) кажущиеся пересечения возможны, отрезок 23 не пересекает траекторию 0, а лежит сзади нее. При этом МД траектории в трехмерном случае тоже в среднем монотонно удаляются от траектории 0. Поскольку разбегание ньютоновских траекторий 0,1,2,3,4 и т.д. является экспоненциальным с показателем в виде К-энтропии, тот же характер разбегания с тем же значением показателя можно ожидать в среднем и для МД траекторий, блуждающих по ньютоновским траекториям.

Если о разбегании ньютоновских траекторий существует только общее утверждение, то разбегание МД траекторий может быть рассчитано непосредственно (рис. 13).

Пусть $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t))$ обозначает 1-ю траекторию и $(\vec{r}'_i(t), \vec{v}'_i(t))$ обозначает 2-ю траекторию, рассчитанную из слабо возмущенной начальной конфигурации. Усредненные отличия координат (скоростей) первой и второй траектории в совпадающие моменты времени:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}'_i(t))^2, \quad (11)$$

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i(t) - \vec{v}'_i(t))^2, \quad (12)$$

будут возрастать со временем экспоненциально:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = A \exp(Kt), \quad \langle \Delta v^2(t) \rangle = B \exp(Kt), \quad t_l < t < t_m \quad (13)$$

где t_l некоторое переходное время (порядка обратной частоты межчастичных соударений), A , B и t_l зависят от степени возмущения начальной конфигурации ($\langle \Delta r^2(0) \rangle$, $\langle \Delta v^2(0) \rangle$), K — значение К-энтропии (энтропия Крылова-Колмогорова, усредненный по фазовому пространству максимальный показатель Ляпунова). Через некоторый промежуток времени

$$t_m \approx \frac{1}{K} \ln \left(\frac{6k_B T}{m} \frac{1}{B} \right) \quad (14)$$

разбегание траекторий становится порядка характерного межатомного расстояния, $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim \rho^{-2/3}$ и $\langle \Delta v^2(t) \rangle \sim v_{th}^2$, где ρ — плотность, $v_{th} = \sqrt{3k_B T/m}$ — тепловая скорость. Разбегание на большую величину для $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ уже невозможно. Характер разбегания при этом изменяется: $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ переходит в диффузионный режим, а $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ выходит на постоянное значение:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D(t - t_m) + \langle \Delta r^2(t_m) \rangle, \quad (15)$$

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = 2 \langle v^2 \rangle = 2v_{th}^2, \quad (16)$$

где D — коэффициент диффузии.

Пример расчета разбегания траекторий представлен на рис. 13 для Леннард-Джонсовской системы. В связи с использованием этого потенциала в этом и последующих примерах представляется удобным обезразмеривать все величины, выражая их в соответствующих комбинациях параметров потенциала σ , ϵ и массы частиц m , — в так называемых, Леннард-Джонсовских единицах. Энергетические величины, таким образом, будут выражаться в единицах ϵ , длины — в σ , давление — в ϵ/σ^3 , а время — в $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$. Численные значения переводных коэффициентов, например, для аргона составляют: $\sigma = 0.3405$ нм, $\epsilon = 119.8$, $m = 6,63 \cdot 10^{-26}$ кг. Соответствующая единица времени $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2} = 2.16$ пс (таков же масштаб периодов колебаний атомов в кристалле).

Время t_m представляет собой *время памяти*, т.е. время, в течение которого МД система помнит тот факт, что начальные конфигурации на обеих траекториях были близки в момент времени $t = 0$. Так же как A и B , время памяти t_m зависит от степени начального возмущения. Соотношения (11) – (16) проиллюстрированы на рис. 13, где представлено разбегание двух траекторий, рассчитанных из одних тех же начальных условий, но с разными шагами численного интегрирования Δt и $\Delta t'$.

Введем *время динамической памяти* t_m^d , которое характеризовало бы промежуток времени, за который теряется корреляция решения конечно-разностной аппроксимации $\{\vec{r}^n(\Delta tk), \vec{v}^n(\Delta tk)\}$ и точным решением системы дифференциальных уравнений (4) или (5) для той же начальной конфигурации $\{\vec{r}^d(t), \vec{v}^d(t)\}$. Для определения значения t_m^d проводятся расчёты t_m при одном и том же значении Δt и различных значениях $\Delta t'$: $\Delta t/2$, $\Delta t/5$, $\Delta t/10$ и т.д. (рис. 3). Предельное значение t_m при $(\Delta t/\Delta t') \rightarrow 0$ есть время t_m^d для данной схемы и выбранного шага численного интегрирования Δt . В процессе численного интегрирования по прошествии времени t_m^d система частиц полностью "забывает" свои начальные

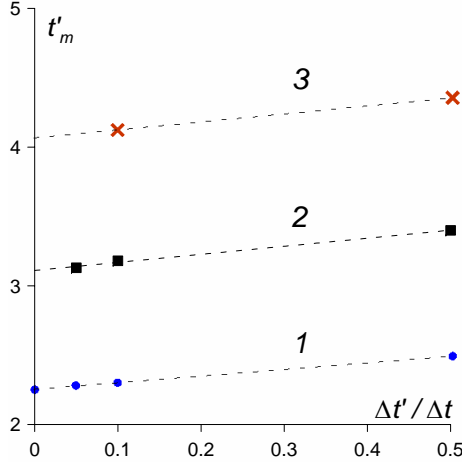


Рис. 3: Зависимость t'_m от $\Delta t' / \Delta t$ для различных значений Δt : 1 – $\Delta t = 0.01$, 2 – 0.005 , 3 – 0.001 , 4 – 0.0005 , 5 – 0.0001 (крайние левые точки на линиях 1 и 2 соответствуют $\Delta t' = 0.00001$); ($N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, потенциал Леннарда-Джонса).

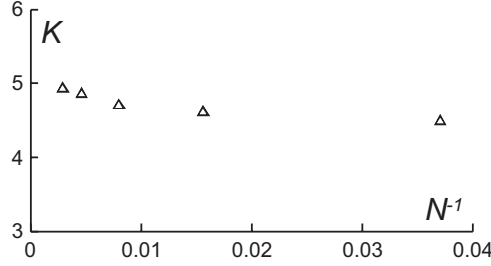


Рис. 4: Зависимость К-энтропии от числа частиц N для $\rho = 0.5$, $T = 0.44$.

условия, и рассчитываемая молекулярно-динамическая траектория теряет всякую корреляцию с исходной ньютоновской траекторией. Аналогичные расчеты проведены в [88] для потенциала внедренного атома.

2.2 К-энтропия и время динамической памяти

Расчеты типа представленных на рис. 13 и 3 позволяют определить значения К-энтропии и времени динамической памяти для всех интересующих состояний системы. Отметим, что значения К-энтропии слабо зависят от N [89], начиная с $N \sim 10$, рис. 4.

Это объясняется тем, что определяющим фактором для значения К-энтропии являются сильные близкие столкновения. Соответственно, то же имеет место и для времени памяти. При этом величина K является физической характеристикой (как давление, коэффициент диффузии и другие свойства) исследуемой системы многих частиц и не зависит от точности и схемы численного интегрирования. Значения t'_m определяются как состоянием и свойствами системы, так и точностью численного интегрирования.

В качестве примера численных значений приведем зависимость К-энтропии кристалла и жидкости, рассчитанную для Леннард-Джонсовской системы при $N = 4000$ в [90] для области параметров до границ устойчивости. На рис. 5 представлена зависимость К-энтропии системы от плотности при различных фазовых состояниях и температурах: 1 и

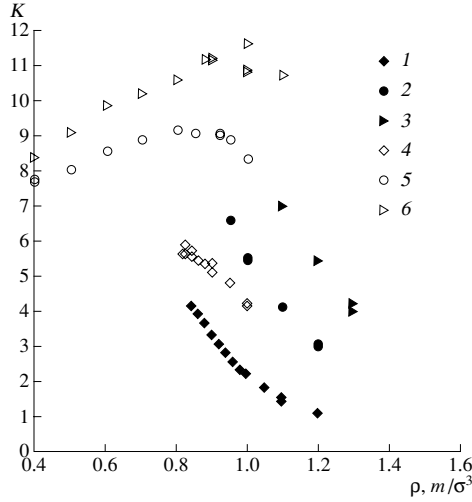


Рис. 5: Зависимость К-энтропии от плотности ρ при различных температурах: кристалл (1) и жидкость (2) при $T = 0.5$; кристалл (3) и жидкость (4) при $T = 1.2$; кристалл (5) и жидкость (6) при $T = 2.0$.

2 соответствуют температуре $T = 0.5$; 3 и 4 - $T = 1.2$; 5 и 6 - $T = 2.0$. Рассчитаны они на равновесных (устойчивых и метастабильных) участках кристаллической (1, 3, 5) и жидкой (2, 4, 6) фаз. Время динамической памяти в жидкости оказывается существенно меньшим, а соответственно, К-энтропия, наоборот, меньше для кристалла. К-энтропия в жидкости, в отличие от кристалла, меняется слабо. Рис. 5 демонстрирует изменение К-энтропии системы в зависимости от близости ее к границе стабильности, то есть, в данном случае от плотности. Спинодали как жидкости, так и кристалла проходят в области относительно низких плотностей и "обрывают" соответствующие кривые $K - \rho$. В случае кристалла К-энтропия меняется монотонно и возрастает с приближением к спинодали. Для жидкости рассматриваемая зависимость оказывается немонотонной: при достаточно высоких температурах К проходит через максимум.

Первые расчеты экспоненциальной расходимости МД траекторий и значений К-энтропии были проведены в [28] (см. также [22, 34, 91]). В [35] вопрос о ляпуновской расходимости не затрагивался.

2.3 Связь между флуктуацией полной энергии системы, К-энтропией и временем динамической памяти. Энтропия. Время расщепления корреляций

Величина Kt_m^d логарифмически растет при уменьшении шага численного интегрирования. Такой результат можно получить из (13) - (16), предполагая, что $A \sim (\Delta t)^n$, где n определяется порядком точности схемы численного интегрирования. Действительно в момент времени $t = t_m^d$

$$6k_B T/m = 2\langle v^2 \rangle = \langle \Delta v^2(t_m^d) \rangle = A \exp(Kt_m^d), \quad (17)$$

логарифмируя (17), получаем

$$Kt_m^d = -n \ln(\Delta t) + const, \quad (18)$$

или в другой форме

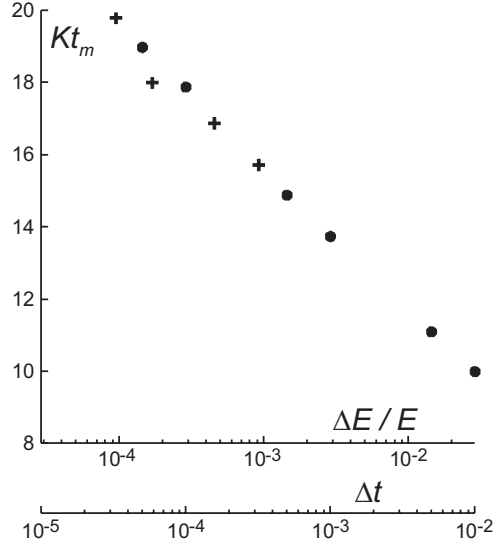


Рис. 6: Зависимость величины Kt_m^d от относительной флуктуации полной энергии системы $\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2}/E$ и шага интегрирования Δt : кресты - Леннард-Джонсовская система $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$; ромбы - неидеальная плазма [93] (плазме соответствует только ось по энергиям).

$$K(t_{m1}^d - t_{m2}^d) = n \ln(\Delta t_2/\Delta t_1), \quad (19)$$

где t_{m1}^d и t_{m2}^d — времена памяти для двух значений Δt_1 и Δt_2 . При этом выражение (19) не зависит ни от температуры, ни от плотности, ни от специфики исследуемой системы.

Следствием приближенности численного интегрирования является и то, что постоянство энергии E имеет место лишь в среднем. Значение E от шага к шагу флуктуирует около среднего значения, поэтому траектория, рассчитываемая в методе МД, лежит не на поверхности $E = const$, как должно было бы быть для решения уравнений Ньютона. Эта траектория располагается в некотором слое толщины $\Delta E > 0$ около поверхности $E = const$ [11, 34]. Значение ΔE определяется точностью и схемой численного интегрирования [11, 34, 60, 75, 76, 92], причем $\langle \Delta E^2 \rangle \sim \Delta t^n$. Из (18) и (19) следует, что

$$Kt_m^d = -\ln(\langle \Delta E^2 \rangle) + const, \quad (20)$$

$$K(t_{m1}^d - t_{m2}^d) = \ln[\langle \Delta E_2^2 \rangle / \langle \Delta E_1^2 \rangle]. \quad (21)$$

Результаты расчетов для Леннард-Джонсовской системы [23, 24] и для неидеальной плазмы [93], иллюстрирующие выполнение соотношений (18) - (21) представлены на рис. 6 - 8.

Видно хорошее согласие с формулами (20) и (21). Выражение (21) связывает К-энтропию и время динамической памяти с уровнем шумов в динамической системе. Это выражение соответствует представлениям [94–97].

В литературе [40] величина K истолковывается как скорость изменения энтропии S в результате динамического перемешивания траекторий, а величине K^{-1} приписан смысл времени расщепления корреляций τ (см. также [10, 98]). Для того, чтобы сопоставить эти утверждения с ММД напомним вкратце рассуждения [10, 40, 98].

Энтропия S равновесной подсистемы определяется выражением [40]

$$S = k_B \ln \Delta \Gamma, \quad (22)$$

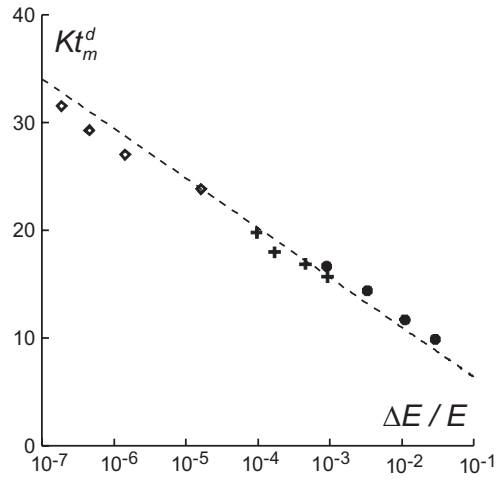


Рис. 7: Зависимость безразмерного произведения Kt_m^d от относительной флуктуации полной энергии системы: кружки - Леннард-Джонсовская система (схема 2-го порядка точности), кресты - неидеальная плазма, ромбы - Леннард-Джонсовская система (схема 4-го порядка точности). Пунктир соответствует (20).

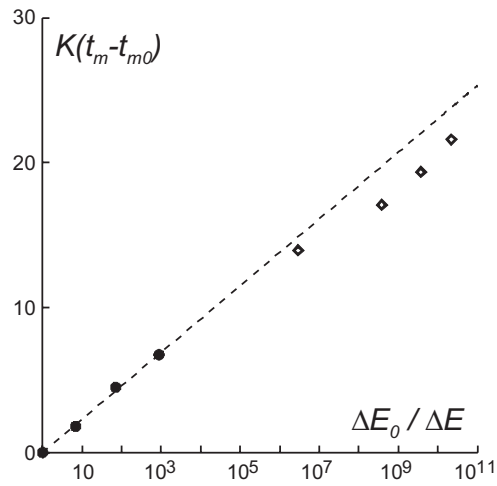


Рис. 8: Зависимость $K(t_{m1}^d - t_{m2}^d)$ от $\langle \Delta E_2^2 \rangle / \langle \Delta E_1^2 \rangle$ и шага интегрирования Δt : Леннард-Джонсовская система $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$.

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

$$\Delta\Gamma_0(t) = \Delta\Gamma_0. \quad (23)$$

Однако структура фазового объема меняется. Траектории, имевшие в качестве начальных условий близкие точки внутри $\Delta\Gamma_0$, с течением времени экспоненциально разбегаются. Поскольку величина объема сохраняется, его структура становится все более изрезанной, растянутой и с пустотами внутри. Огибающая этой структуры ограничивает все больший объем $\Delta\Gamma(t)$. Если пользоваться формулой типа $\Delta\Gamma(t) = (4/3)\pi r^3$, из (13) следует оценка

$$\Delta\Gamma(t) = \Delta\Gamma_0 \exp(ht), \quad (24)$$

где h с точностью до множителя совпадает с К-энтропией. Из формул (22) и (24) видно, что $h \sim K$ — это действительно скорость увеличения энтропии в результате динамического процесса перемешивания траекторий [10, 40, 98].

Из наших расчетов следует также, что время t_m^d можно истолковывать как время, в течение которого фазовый объем $\Delta\Gamma(t)$ достигает своего максимального значения $\Delta\Gamma_{max}$, а энтропия $S = k_B \ln \Delta\Gamma(t)$ — максимального значения, соответствующего той равновесной фазовой траектории, которая исследуется в молекулярно-динамическом расчете, и является “огрубленной” в силу ошибок численного интегрирования. Иными словами время динамической памяти есть время полного заполнения фазового объема, в котором блуждает фазовая точка, представляющая МД ячейку при заданной температуре T . В течение каждого из последующих отрезков этой траектории длительностью t_m^d процедура полного заполнения фазового объема $\Delta\Gamma_{max}$ повторяется вновь и вновь.

По смыслу расчета t_m^d есть и время расщепления корреляций (в терминах [40]), т.е. $\tau = t_m^d$. Видно, что вопреки предположению [40], что $\tau = K^{-1}$, значения K^{-1} и t_m^d могут отличаться весьма сильно. Помимо количественного, между K^{-1} и t_m^d есть и принципиальное отличие. Время K^{-1} является характеристикой исследуемой системы многих частиц и не зависит от точности и схемы численного интегрирования. Величина t_m^d , напротив, зависит от точности численного интегрирования, которая в данном случае выполняет функцию процедуры округления.

В [40] вводился параметр округления ϵ и предлагалось в конце вывода устремить ϵ к нулю. При этом полагалось, что результат предельного перехода для времени расщепления корреляций не зависит от ϵ и остается конечным для $\epsilon \rightarrow 0$. Напомним, что, согласно [40], $K(t_{m1}^d - t_{m2}^d) = 0$ для времени расщепления корреляций при малых ϵ и от уровня шумов не зависит.

В ММД роль ϵ выполняет точность численного интегрирования. Из соотношений (18) - (21) и рис. 6 - 8 видно, что, в отличие от [40], $t_m^d \rightarrow \infty$ при $\epsilon \rightarrow 0$. При этом, как и в [40], К-энтропия является метрическим инвариантом и не зависит от способа округления при $\epsilon \rightarrow 0$.

2.4 Время вычислительной памяти

Результаты предыдущего раздела еще оставляют некоторую надежду, что увеличивая точность численного интегрирования, все же можно будет удлинять траекторию, удовлетворяющую уравнениям Ньютона, пусть и логарифмически медленно. Однако при этом возникает еще один фактор, ограничивающий эту надежду. Дополнительная погрешность

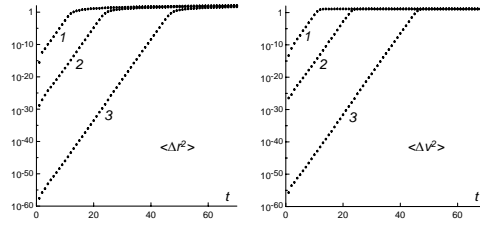


Рис. 9: Зависимости от времени t разбегания координат $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ и скоростей $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ для двух траекторий, рассчитанных из одних и тех же начальных условий при разном порядке суммирования сумм вида (25). Приводятся данные для различных вариантов машинного представления действительных чисел: 1 — float PC (4 байта), 2 — double Cray SV1 (8 байт), 3 — long double PC (8 байт), 4 — long double Cray SV1 (16 байт). Для случая наибольшей точности представления чисел (случай 4) пунктиром показаны максимальное и минимальное значение разбегания отдельных частиц в данный момент времени t : $\max_i \Delta r_i^2(t)$ и $\max_i \Delta v_i^2(t)$ ($i = 1, \dots, N$).

возникает в результате конечной точности машинного представления действительных чисел [99, 100]. Например, в случае парных потенциалов сила действующая на i -ю частицу является суммой вкладов всех ее соседей

$$\vec{F}_i = \sum_{k=1}^{n_i} \vec{F}_{ij_k}, \quad j_k \in G_i, \quad (25)$$

где G_i — упорядоченная последовательность индексов. Структура G_i зависит от алгоритма сортировки частиц при расчете сил. При суммировании на компьютере с конечной точностью представления чисел (фиксированным числом десятичных знаков) различные порядки суммирования в (25) дают различный результат \vec{F}_i .

Ошибки численного округления являются слабым неконтролируемым источником возмущения при расчете МД траектории. Для исследования их влияния на результат расчета была использована процедура искусственной перестановки индексов при суммировании в (25). Путем случайных перестановок порядка суммирования в (25) реализуются различные варианты ошибок округления, и, следовательно, различные значения \vec{F}_i .

Пусть две траектории $\{\vec{r}^1(\Delta tk), \vec{v}^1(\Delta tk), k = 0, 1, \dots\}$ и $\{\vec{r}^2(\Delta tk), \vec{v}^2(\Delta tk), k = 0, 1, \dots\}$ рассчитываются из одной и той же начальной конфигурации, с помощью одной и той же численной схемы, при одном и том же шаге Δt , на одном и том же компьютере, но порядок суммирования при вычислении сумм вида (25) разный. Траектории разбегаются экспоненциально, так как ошибки округления действуют как источники начального возмущения. Будем называть время памяти в этом случае *временем вычислительной памяти* t_m^c . Это время зависит от точности машинного представления действительных чисел, т.е., например, различным типам данных в языке программирования C++: float, double, long double (см. рис. 9).

Величина t_m^c определяет время потери корреляции рассчитанной траектории и гипотетического точного решения конечно-разностного приближения для одной и той же начальной конфигурации. Из условия $t_m^d = t_m^c$ можно определить величину шага численного интегрирования, который может обеспечить наибольшее время сохранения корреляции МД траектории с истинной ньютоновской траекторией для заданной машинной точности и конечно-разностной схемы. Для значений шагов численного интегрирования, используемых в расчетах (порядка от 1/100 до 1/1000 обратной частоты колебаний частиц в МД системе) время динамической памяти лишь в несколько раз меньше времени вычислительной памяти $t_m^d < t_m^c$.

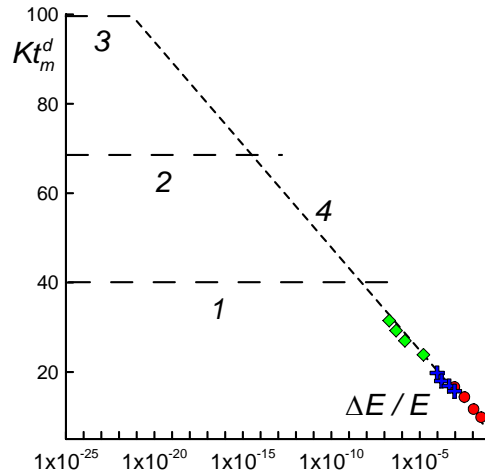


Рис. 10: Предполагаемое ограничение предельных значений Kt_m^d длиной числа в компьютере: 1, 2 и 3 Соответствуют aa, ab и av десятичным знакам. 4 взято из рис. 7.

На рис. 10 представлен пример предполагаемого ограничения времени динамической памяти конечной точностью машинного представления действительных чисел. Таким образом, конечная точность машинного представления действительных чисел окончательно хоронит перспективу в обозримом будущем “точно” проинтегрировать уравнения Ньютона на временах, характерных для ММД.

2.5 Решение задачи Коши в ММД

Разбегание представлено на рис. 13 в логарифмическом масштабе. Видно, что в течение почти всего времени, меньшего t_m , абсолютная величина разбегания мала и в линейном масштабе разбегание стало бы заметным только вблизи времени t_m . Эта ситуация в линейном масштабе схематично показана на рис. 2, где цифрой 0, как и на рис. 1, обозначена ньютоновская траектория для начальных условий Γ_0 . В отличие от рис. 1, где показана только одна МД траектория, на рис. 2 показаны пять МД траекторий при тех же начальных условиях Γ_0 ; их ломаный характер при этом сглажен из-за очень большого числа изображенных шагов интегрирования.

На рис. 2а траектории 1-5 рассчитаны с увеличивающейся точностью за счет, например, уменьшения шага интегрирования Δt , или увеличения порядка точности схемы численного интегрирования и т.п. Соответственно, при этом увеличиваются и значения t_m^d . Отметим, что значение t_m^d растет логарифмически медленно с ростом точности (параграф 2.3). Медленность роста t_m^d схематично также отражена на рис. 2а.

На рис. 2б траектории 1-5 рассчитаны с одной и той же точностью за счет, например, применения разных схем численного интегрирования одного порядка точности, или с разным порядком суммирования сил в (6) (параграф 2.4) и т.п. В этом случае значения t_m^d оказывается одними и теми же для всех траекторий 1-5.

Рис. 2 иллюстрирует очень важную особенность ММД. Этот метод был задуман как решение задачи Коши. Однако вместо единственного решения, соответствующего заданным начальным условиям Γ_0 , ММД, в зависимости от точности численного интегрирования, даёт пучок траекторий, исходящих из Γ_0 . И к тому же эти МД траектории экспоненциально расходятся друг от друга в течение времени t_m^d . При этом, однако, для времен, меньших t_m^d , решение задачи Коши практически, в линейном масштабе все же достигается.

Факт, что ММД позволяет найти решение уравнений движения только для коротких отрезков времени τ , отмечался в [21, 22, 101]. Однако открытым оставался вопрос о том, почему ММД достигает столь успешных результатов путем усреднений по траекториям, длины которых на порядки превышают величину τ , хотя в [22] уже был указан путь к ответу на этот вопрос. Тем временем продолжали повторяться утверждения (см., например, [6, 32, 33, 101–103], что ММД моделирует микроканонический ансамбль, т.е. что МД траектории лежат на гиперповерхности постоянной энергии в фазовом пространстве. Повторяются утверждения, что если уравнения движения решаются корректно, то МД траектории должны быть обратимыми во времени [6]. Из всего этого следовала и неясность в вопросе, какие же алгоритмы следует выбирать для МД расчетов. Последовательное построение теории классического ММД было начато в [11, 22, 34, 60, 104].

Из рис. 2 и стоящих за ним вычислений неизбежно следует необратимость траекторий, рассчитываемых в ММД, если длительность траекторий превышает время t_m^d . Чтобы в этом убедиться, достаточно провести расчет прямой траектории с одним шагом численного интегрирования, а обратной - с другим. Различие шагов достаточно хоть в последнем знаке, а использовать можно любую схему численного интегрирования. Повторяем, что длина траектории должна быть больше t_m^d для выбранных схемы и шага.

Обратим внимание на работу [59], выполненную по заказу Либовица. Ее авторы, к сожалению, подменили понятие обратимости траектории обратимостью МД алгоритма. Ранее аналогичная ошибка была совершена в [105]. По этому поводу еще в [11] было замечено, что существует мнение, что траектории, получаемые с помощью симметричных разностных схем, обратимы; это действительно так, если для обращения траектории использовать не одну, конечную точку траектории “вперед”, а несколько, что и предлагалось в [59, 105]. Если же использовать лишь одну конечную точку, как того требует задача Коши, то для любой разностной схемы траектории не возвращаются в силу неустойчивости уравнений движения. При этом следует помнить, что в ММД невозможно найти две соседние точки, принадлежащие одной и той же ньютоновской траектории. Авторы [59] могли бы убедиться в необратимости МД траекторий и простейшим способом, изменив для обратной траектории величину шага.

Время динамической памяти иногда называют также горизонтом предсказуемости. В математически родственной динамической задаче прогноза погоды горизонт предсказуемости ограничивает время надежного прогноза погоды [25–27]. Предсказание траекторий атомов возможно в пикосекундном интервале, прогноза погоды – порядка нескольких дней, т.е. разница в семнадцать порядков, но математическая природа ограничения предсказуемости одна и та же.

Имеется и существенная разница. В прогнозе погоды практический интерес представляет одна единственная траектория и отклонение реальной траектории от предсказанной в силу неожиданного малого возмущения воспринимается широкой публикой как ошибка предсказания. В ММД же практический интерес представляет не отдельная траектория, а результат усреднения по полному распределению траекторий. А этот результат оказывается устойчивым, что и предопределило триумфальный успех ММД.

Уместно в этом месте указать и на разницу между проблемами ММД и динамического хаоса [40, 42, 43, 61–63]. Под динамическим хаосом понимается “нерегулярное, аperiodическое изменение состояния (движение) динамической системы, обладающее основными свойствами случайного процесса. Парадоксальность вывода следует из того, что это движение возникает в отсутствие случайных факторов и полностью определяется начальными условиями” [106]. То есть в задаче динамического хаоса рассматривается однозначная траектория. Траектория же, рассчитываемая в ММД, не является однозначной. Она зависит от схемы и шага численного интегрирования и даже от используемого суперкомпьютера.

Однако повторяем, что практический интерес представляет только результат усреднения по полному распределению траекторий. А он не зависит ни от схемы, ни от шага численного интегрирования, ни от суперкомпьютера.

Таким образом, если в задачах динамического хаоса можно ожидать получения распределений, характерных для случайных процессов, при усреднении уже по одной динамической траектории, строго сохраняющей энергию, то тем более эти распределения достигаются в ММД при усреднении по ансамблю траекторий, сохраняющих энергию лишь в среднем и расположенных в гиперслое $E \pm \langle \Delta E \rangle$ (см. параграф 2.3).

2.6 Негамильтоновость и статистический смысл ММД: уравнения движения в ММД и молекулярно-динамический ансамбль

Перейдём к выводам, которые можно сделать из проведенного анализа принципиальных особенностей численного интегрирования в ММД.

Первый вывод [11] состоит в том, что ММД для равновесных систем – это метод, который: i) сохраняет ньютоновскую динамику только на временах меньше t_m^d и ii) проводит статистическое усреднение по начальным условиям вдоль МД траектории.

Отсюда, в частности, следует оценка, что точность усреднения в МД не хуже, чем $((t_m^d)/(t_0))^{1/2}$, где t_0 - длительность МД траектории.

Сопоставление значений времени динамической памяти с характерными временами автокорреляционной функции скорости (АКС) показывает, область, когда значения АКС превышают 10^{-1} , соответствует временам, меньшим времени памяти t_m^d . Таким образом, корреляции в этой области являются динамическими корреляциями, следующими из уравнений Ньютона. Корреляции для хвоста АКС попадают в ту временную область, когда динамическая память о начальных условиях уже не сохраняется, т.е. эти корреляции имеют уже не динамическую, а стохастическую природу.

Представляло бы интерес исследовать, влияет ли изменение времени памяти при увеличении точности численного интегрирования на характер корреляций в области перехода от динамических к стохастическим корреляциям. В вычислительном отношении эта задача не очень проста. Из формул (20) и (21) и рис. 6 и 8 следует, что величина t_m лишь логарифмически растёт с повышением точности численного интегрирования. Имеющиеся вычислительные возможности позволяют уменьшить ΔE только на 5 порядков даже при использовании рафинированных численных схем [75, 76, 92]. Это увеличило бы t_m лишь вдвое. Таким образом, область стохастических корреляций все равно бы сохранилась в том временном интервале, где рассчитывается АКС [107].

Второй вывод [11, 34, 60] заключается в том, что траектории частиц, получаемые ММД, вследствие воздействия численных ошибок фактически подчиняются уравнениям

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \eta(t), \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{v} + \xi(t), \quad (26)$$

для схем с явным вычислением скорости на каждом шаге или

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + z(t), \quad i = 1, \dots, N, \quad (27)$$

для схем с неявным вычислением скорости. Величины ξ , η (или z) есть дополнительные слагаемые, возникающие вследствие численного интегрирования классических уравнений движения (4) или (5), для которых $\xi = \eta = z \equiv 0$. Уравнения (27), дополненные процедурой вычисления скорости, эквивалентны уравнениям (26), $\dot{\xi} + \eta = z$. Как подчеркнуто в предыдущем разделе, ошибки численного интегрирования складываются из ошибок схемы

и ошибок округления. Поэтому для ξ , η и z можно ввести вероятностное описание, т.е. использовать понятия функции распределения, корреляционной функции и т.д.

Наличие дополнительных слагаемых, носящих случайный характер, делает системы уравнений движения (26) или (27) неконсервативными. Для того чтобы дрейф полной энергии отсутствовал, а её флуктуации носили стационарный характер, необходимо, чтобы работа силы z в среднем равнялась нулю

$$\langle z\dot{x} \rangle = 0. \quad (28)$$

Из (28) следует требование на четность аппроксимации второй производной [11, 34, 60].

Результатом решения системы уравнений (4) или (5) являлась бы гипотетическая фазовая траектория многочастичной системы $\Gamma = \Gamma(t; \Gamma_0)$, где $\Gamma = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$ — точка в фазовом пространстве, $\Gamma_0 = \Gamma(0)$ — начальная конфигурация. При этом вдоль траектории сохранялась бы полная энергия системы $E = E_{kin} + U = const$. Множество фазовых состояний системы соответствовало бы микроканоническому NVE ансамблю.

В результате использования конечно-разностной аппроксимации для численного решения уравнений движения многочастичной системы значение полной энергии E вдоль МД траектории не является константой в строгом смысле, а флуктурует около некоторого среднего значения. Величина флуктуаций $\langle \Delta E^2 \rangle$ зависит от выбранного шага численного интегрирования и обычно относительно невелика, $\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2} / E \lesssim 0.1\%$. Однако нарушение условия $E = const$ существенным образом влияет на динамические свойства МД системы. Поэтому наряду с понятием микроканонического NVE ансамбля имеет смысл говорить о статистическом ансамбле особого вида $NV[E \pm \langle \Delta E^2 \rangle^{1/2}]$ — ансамбле ММД.

Таким образом, *третьим* является вывод о негамильтоновости МД систем. В работе [108] обращается внимание на негамильтоновость системы пылевых частиц в пылевой плазме: причиной является стохастический фон, который влияет на динамику пылевых частиц и создается столкновениями электронов, ионов и атомов плазмы с пылевыми частицами. На самом деле, пылевая плазма ничем исключительным в этом отношении не является. Как мы видели, стохастический фон создается уже на уровне ошибок численного интегрирования (их физические аналоги рассматриваются ниже в параграфе 3.4) и может быть только усилен другими факторами. Таким образом, любая классическая система молекул, атомов, ионов и электронов является негамильтоновой. Приблизительная гамильтоновость сохраняется лишь на временах, много меньших времени динамической памяти.

3 Эскиз новой парадигмы классической статистической физики

Проведя исчерпывающее, как нам кажется, выяснение теоретических основ классического ММД, мы сформулировали тем самым ту модель вещества, которая фактически исследуется в ММД. Поскольку эта модель прекрасно согласуется со всеми известными экспериментальными данными, перейдем к выводам, которые следуют из анализа этой модели. В этом разделе вернемся к вопросам, поставленным в параграфе 1.2. Попытаемся дать на них ответы, сформулировав при этом пункты предлагаемой новой парадигмы классической статистической физики.

3.1 Невозможность решить систему дифференциальных уравнений движения Ньютона на временах, больших времени динамической памяти

Утверждения [45] что “составляя уравнения движения механической системы в числе, равном числу степеней свободы, и интегрируя их, мы принципиально можем получить исчерпывающие сведения о движении системы”, и что “если нам приходится иметь дело с системой, хотя и подчиняющейся законам классической механики, но обладающей колоссальным числом степеней свободы, то при практическом применении методов механики мы сталкиваемся с необходимостью составить и решить такое же число дифференциальных уравнений, что представляется, вообще говоря, практически неосуществимым”, являются фактически правильными. Но не потому, что число дифференциальных уравнений слишком велико или якобы совершенно невозможно подставить в общее решение начальные условия для скоростей и координат всех частиц. Все это в классическом ММД успешно делается. Уже даже для систем, обладающих триллионами степеней свободы.

Дело в другом. Невозможно решить систему уравнений Ньютона в течение времен, требуемых для усреднения, даже для трех частиц, поскольку время динамической памяти много меньше требуемого времени усреднения. Классический ММД, в силу своего численного характера, решает систему уравнений, несколько отличную от уравнений Ньютона. Траектории частиц, определяемые в ММД, близки к траекториям, следующим из уравнений Ньютона лишь в течение времени, меньшего времени динамической памяти. Последнее достаточно для определения относительно кратковременных динамических корреляций. ММД для равновесных систем – это метод, который i) сохраняет ньютоновскую динамику только на временах меньше t_m и ii) проводит статистическое усреднение по начальным условиям вдоль МД траектории.

Уже здесь возникает указание на необратимость системы уравнений движения ММД. Неудивительно, что результаты ММД как качественно, так и количественно прекрасно согласуются с экспериментальными данными. Поэтому вышеуказанные особенности траекторий ММД должны соответствовать особенностям траекторий частиц в реальных системах.

3.2 Выбор числа частиц

Переходим к следующему утверждению из [45] о том, что своеобразные, так называемые статистические закономерности, обусловленные наличием большого числа составляющих тело частиц не могут быть сведены к чисто механическим закономерностям. Да это, действительно, так. Но дело здесь не в большом числе частиц, а в экспоненциальной ляпуновской неустойчивости и малом шуме. А что касается того, что такое “небольшое” и “огромное” число степеней свободы, т.е. где граница между системами, для которых возможно чисто механическое описание, и системами, для которых следует привлекать статистические закономерности, то приходится признать, что это системы из трех частиц. Ибо для систем из трех и более частиц проявляется экспоненциальная неустойчивость, что и приводит к качественно новым закономерностям.

Подчеркнем, что речь идет о статистических закономерностях, которые проявляются при наблюдении за системой на временах, много больших времени динамической памяти, или в случаях, когда проводится усреднение по ансамблю статистически независимых начальных условий. Специфичность таких закономерностей теряет всякое содержание не только при переходе к механическим системам из двух частиц, но и для систем с большим числом степеней свободы, когда динамика этих систем изучаются на временах, много

меньших времени динамической памяти, и не проводится каких-либо усреднений по независимым начальным условиям. Такие задачи, однако, не входят в тему данного обзора.

Поскольку ляпуновская неустойчивость возникает в системах из трёх и более частиц, то специфические статистические закономерности можно начинать изучать с трёх частиц. Таким образом, выбор числа частиц всецело определяется размерами системы, характерными для задачи, которую предполагается исследовать. Т.е. выбор N определяется не из принципиального требования обеспечить выполнение статистических закономерностей, а из конкретных физических соображений.

Свойства кластеров и их зависимость от N можно исследовать, начиная с трёхчастичных [109]. При исследовании однородных систем в рамках периодических граничных условий (ПГУ) можно определять погрешность такого подхода по отношению к бесконечным однородным системам и её зависимость от N (или N^{-1}), начиная с $N = 3$. При этом заранее ясно, что выбор минимального N определяется масштабами пространственных и временных корреляций, характерных для поставленной задачи.

Пространственные ограничения. Выбор числа частиц N (или размера МД ячейки L) определяется тем, какие корреляции в системе предполагается исследовать. Например, если рассчитывается парная корреляционная функция $g(r)$, то $N \gg nr_c^3$, где n - концентрация частиц, r_c - область расстояний, которая исследуется. Уже из этого простейшего примера ясно, что даже для $g(r)$ величина r_c может соответствовать как расстоянию до первого или какого-то последующего максимума или минимума, так и до области, где $g(r)$ асимптотически стремится к единице.

Радиусы корреляции r_{ci} определяются не только функцией $g(r)$, но и другими пространственными характеристиками: в системе существует иерархия корреляций $r_{c1} < r_{c2} < r_{c3} < \dots$, которой соответствует иерархия $N_1 < N_2 < N_3 < \dots$, где $N_i = nr_{ci}^3$. Иными словами можно сказать, что выбирая то или иное значение N , мы тем самым обрываем ряд корреляций, которые можно будет исследовать в данном МД расчете.

Выбирая $N = nL^3$, мы также ограничиваем длины волн $\lambda < L$ равновесных флуктуаций, т.е. фиксируем диапазон волновых векторов, для которого можно будет рассчитать дисперсию колебаний плотности: фононов в конденсированных средах, плазменных волн в неидеальной плазме и т.п.

Еще одно ограничение может оказаться существенным для дальнедействующих потенциалов, в особенности кулоновского. Вклад взаимодействий частиц на расстояниях, больших L , $\Delta U(r > L)$, должен быть не существенным, по сравнению с энергией взаимодействия U . В противном случае в системе могут возникнуть нефизические корреляции, навязанные ПГУ. Т.е. число частиц нужно увеличивать до такого значения, когда $\Delta U(r > L) \ll U$.

Временные ограничения. Наряду с иерархией радиусов корреляций, существует иерархия времен корреляций $\tau_{c1} < \tau_{c2} < \tau_{c3} < \dots$. Выбор L обрывает этот ряд двумя неравенствами. Во-первых, $6D\tau_{ci} < L^2$, где D - коэффициент диффузии. Во-вторых, $a_s\tau_{ci} < L$, где a_s - скорость звука. Ограничения, накладываемые вторым неравенством, были выявлены в [107] на примере автокорреляционной функции скорости, рассчитанной при разных N при одной и той же плотности для системы твердых сфер.

Общий вывод заключается в том, что выбор размера системы (числа частиц) ограничивает предельные значения r_c , τ_c , λ и т. п. и, соответственно, также круг явлений и процессов, которые можно исследовать.

Выше мы говорили об однородной системе с ПГУ. Очевидные варианты требований возникают при моделировании поверхностей, фазовых равновесий и т.п. Отметим, что при исследовании двухфазной области для фазовых переходов первого рода нулевая изотермическая производная давления по объёму достигается лишь при увеличении N , т.е. чем

меньшая погрешность требуется, тем большее N следует использовать в расчете.

Рассмотренные ограничения касались равновесных систем. При переходе к исследованию релаксационных процессов следует учитывать возможность появления дополнительных пространственных и временных характерных масштабов и соответствующих требований на выбор N . Подобным образом выбор N ограничивает область исследуемых характеристик таких кооперативных явлений как дислокации, образование трещин и др.

3.3 Вероятностный характер результатов классической статистики

Вероятностный характер результатов классической статистики все-таки лежит в самой природе рассматриваемых ею объектов, но связан не с тем, что эти результаты получаются на основании гораздо меньшего количества данных, чем это нужно было бы для полного механического описания. При исследовании равновесных систем причина кроется в том, что время усреднения много больше времени динамической памяти. Возникновение вероятностной природы в релаксационных процессах проиллюстрируем на примере распада перегретого кристалла.

ММД позволяет исследовать распад метастабильных состояний конденсированных фаз, настолько близких к границе устойчивости, чтобы их время жизни было в пределах вычислительных возможностей МД. Одна МД траектория дает частное время жизни для выбранных микроскопических начальных условий в фазовом пространстве. Затем надо провести усреднение по ансамблю таких состояний, соответствующих одной и той же степени перегрева или переохлаждения, т.е. фиксированной температуре и плотности.

Предварительно надо получить ансамбль начальных состояний перегретого кристалла. Рассмотрим пример такой процедуры [110]. Моделирование начинается с равновесного кристалла при температуре ниже температуры плавления. При дальнейшем изохорическом нагреве до нужного перегрева вводятся искусственные ограничения на движения атомов, препятствующие распаду решетки: каждый атом окружается ячейкой или сферой Вигнера-Зейтца с отражающими стенками. Система с этими ограничениями выводится на равновесную МД траекторию. Затем ансамбль M независимых точек этой траектории используется как ансамбль начальных состояний для МД траекторий без ограничений на движение частиц. Каждая из M полученных траекторий дает свое время жизни τ метастабильного состояния, как показано на рис. 11.

Никакой корреляции между временами жизни для соседних точек нет, поскольку начальные состояния были выбраны независимыми, а значения τ превышают время динамической памяти t_m . Т.е. величины τ должны быть случайными, что и подтверждается тем, что набор величин τ образует экспоненциально спадающее распределение $\exp(-t/\bar{\tau})$ (рис. 12).

При этом величина $\bar{\tau}$ совпадает со средним временем жизни, полученным усреднением времен жизни для отдельных траекторий. Таким образом распад метастабильных состояний является Пуассоновским случайным процессом. Среднее время жизни $\bar{\tau}$ является характеристикой метастабильного состояния и выбранного объема V . Физической является величина $J = (V\bar{\tau})^{-1}$ - это частота гомогенной нуклеации.

Уместно еще раз провести сопоставление с ограничением предела предсказуемости прогноза погоды [25–27]. За границами этого предела прогноз носит только вероятностный характер. К несчастью для метеорологов, жителей волнует одна единственная климатическая траектория, которая может быть предсказана лишь с некоторой, иногда не очень значительной вероятностью. А прикладные задачи гомогенной нуклеации нуждаются в средней величине J , а ее значение в ММД является устойчивым.

Из вероятностной природы результатов классической статистики непосредственно сле-

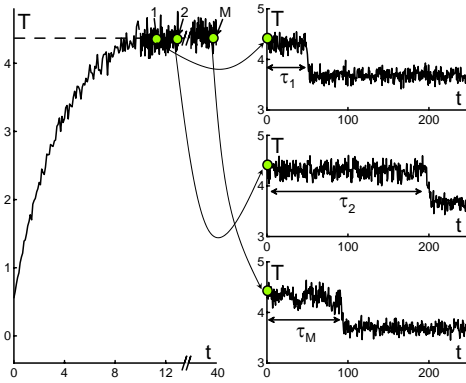


Рис. 11: Слева - зависимость температуры от времени при нагреве до заданной температуры с наложенными ограничениями на движение атомов. Справа - три примера МД траекторий со снятыми ограничениями на движение атомов, дающих каждая свое время жизни τ_j , $j = 1, 2, \dots, M$. Результаты получены для Леннард-Джонсовской системы из $N = 500$ частиц, плотность $1.2\sigma^{-3}$.

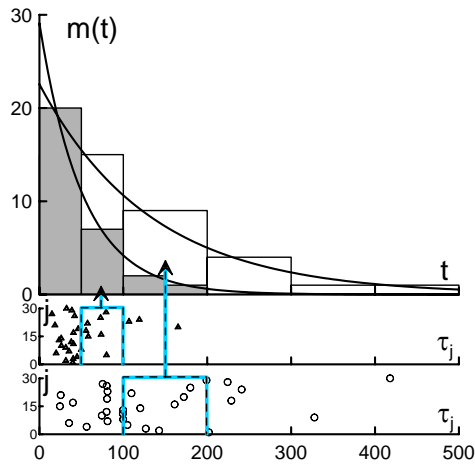


Рис. 12: Распределения времен жизни для двух температур, $m(t)$ - число МД траекторий, для которых распад происходил в интервале времени $(t, t + \Delta t)$, где (Δt) - ширина столбцов гистограммы. Сами времена жизни представлены на двух рисунках внизу, где j номер траектории на рис. 11, $M = 30$, τ - соответствующее время жизни. Результаты получены для Леннард-Джонсовской системы из $N = 6912$ частиц при плотности $1.0\sigma^{-3}$ для двух температур $T = 1.6097$ (серое распределение), $T = 1.5871$ (белое распределение). Сплошная линия - $m(t) = (M\Delta t / \bar{\tau}^2) \exp(-t/\bar{\tau})$.

дует необратимость в статистике, основанной на уравнениях ММД. Эта необратимость возникает уже на уровне траекторий отдельных частиц для систем из трех и более частиц (или уже двух частиц в замкнутом объеме).

3.4 Квантовое происхождение стохастичности и необратимости траекторий движения частиц реальных веществ

Результаты ММД могут быть перенесены на реальные системы, поскольку существуют физические факторы, которые приводят к конечным временам динамической памяти и в реальных системах [56, 57, 94–97, 111]. Погрешности численной схемы в ММД качественно (не количественно) играют роль малой, но всегда конечной квантовой неопределенности, имеющей место в любой системе, считающейся классической. Для запуска перемешивания по механизму экспоненциальной неустойчивости достаточен малый спусковой крючок. А его величина мало существенна в силу логарифмической зависимости значения времени динамической памяти от амплитуды шума.

В [56, 57, 111] было введено понятие квазиклассических траекторий и получены уравнения движения в квазиклассическом приближении, т.е. при переходе к классическому пределу были сохранены первые поправки по постоянной Планка $\hbar^{1/2}$. Полученные уравнения отличаются от ньютоновских появлением случайных источников. Эти источники учитывают расплывание волновых пакетов и дифракцию при упругом рассеянии. На роль слабых неупругих процессов обращают внимание Герценштейн и Кравцов [97], рассмотревшие возмущения траектории под действием теплового электромагнитного поля и спонтанного излучения низкочастотных фотонов [94].

Подходы [56, 57, 94, 97, 111] восходят к гипотезе Ландау о том, что происхождение необратимости связано с квантовой механикой. Хотя уравнение Шредингера и симметрично по отношению к изменению знака времени, квантовая механика в действительности существенным образом содержит неэквивалентность обоих направлений времени. Глубокая необратимость в квантовой механике заложена в процессе измерения [45, 86], который носит вероятностный характер. Использование процедуры измерения позволило оценить величину квантовых шумов и ввести квазиклассические уравнения движения [56, 57, 111].

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} + \hbar^{1/2}\kappa_{ij}\chi_j(t), \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} + \hbar^{1/2}\beta_{ij}\phi_j(t). \quad (29)$$

где χ и ϕ - δ -коррелированные случайные функции единичной мощности. Вместе с тем в [56, 57, 111] были вычислены не все низшие поправки по $\hbar^{1/2}$, по-видимому, результат был завышен, поэтому эти результаты нельзя использовать для количественных оценок и поэтому вид тензорных функций κ_{ij} и β_{ij} мы не приводим. Тем не менее можно предполагать, что ввиду логарифмической зависимости t_m^d от уровня шума квантовая неопределенность приведет к значениям t_m^d , лежащим в области, исследовавшейся в настоящей работе, т.е. в пикосекундном диапазоне. Подчеркнем, что здесь мы говорим о временах динамической памяти для реальной плотной системы атомов, а не для ее численной модели.

В свете сказанного можно также пересмотреть традиционные представления о проблеме обратимости. Как уже было замечено, конечная величина квантовой неопределенности ($\Delta E > 0$) всегда является причиной конечности времени динамической памяти в реальных системах ($t_m^d < +\infty$). В квазиклассическом приближении можно считать, что из определенной точки фазового пространства системы выходит не одна единственная классическая траектория, а пучок траекторий, расширяющийся со скоростью K^{-1} . От постоянной Планка будут зависеть лишь стартовые условия разбегания, т.е. A , B и t_l (см. (13) и рис. 13).

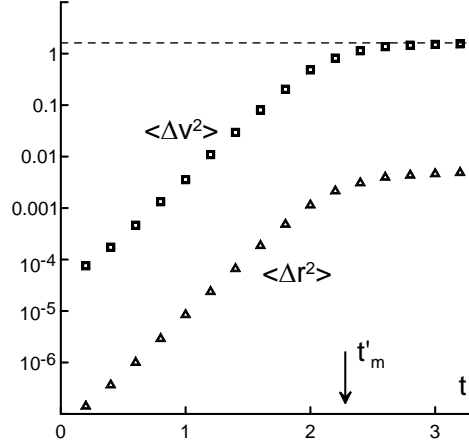


Рис. 13: Нормированные усредненные разбегания координат $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ и скоростей $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ на двух траекториях, рассчитанных из тождественных начальных условий с шагами $\Delta t=0.001$ и $\Delta t'=0.0001$ ($N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, потенциал Леннарда-Джонса).

При стандартной процедуре обращения времени в момент времени $t = t^*$ ($\vec{v}(t^*) \rightarrow -\vec{v}(t^*)$, $t \rightarrow -t$) из точки $\{\vec{r}(t^*), \vec{v}(t^*)\}$, где в данный момент находится система, выходит новый пучок фазовых траекторий. К моменту t^* динамическая память о начальных условиях была частично (или полностью) утеряна, поэтому только с некоторой вероятностью P_{rev} система вернется в исходную точку $\{\vec{r}(0), \vec{v}(0)\}$. Вероятность P_{rev} экспоненциально падает при увеличении времени t^* для $t^* > t_l$. Время динамической памяти t_m^d является характерным временем, за которое эта вероятность спадет практически до нуля, т.е. $P_{rev}(t^* = t_m^d) = 0$. Следовательно, обратимость, т.е. возвращение системы к начальным условиям, невозможна уже по крайней мере на временах порядка t_m^d .

Было замечено, что t_m^d в реальных системах находится в пикосекундном диапазоне, поэтому можно считать, что подавляющее большинство молекулярных процессов (химические реакции и др.), вообще говоря, необратимы. С этой точки зрения, по-видимому, встречающиеся случаи обратимости потребуют тщательного рассмотрения, в то время как раньше удивление вызывал факт необратимости.

Конкретные оценки времен динамической памяти в данной главе были сделаны для численных схем ММД. Полученные значения t_m^d соответствуют уровню шумов, обусловленному погрешностями численного интегрирования. Однако установленная очень слабая, логарифмическая зависимость времени динамической памяти от уровня шумов позволила распространить качественные выводы на реальные системы атомов, где конечность времени динамической памяти обусловлена квантовой неопределенностью. Вычислительная задача увеличения t_m^d будет иметь смысл, когда будут определены квазиклассические поправки к уравнениям Ньютона и можно будет найти значения t_m^h , обусловленные этими поправками. Тогда представит интерес снизить величину численных ошибок ниже уровня квантовой неопределенности и ввести случайный шум, который смоделировал бы время динамической памяти t_m^h .

Для сложных потенциальных рельефов $U(\{\vec{r}_i\})$ в (3), например, для полимеров и биомолекул возникают новые факторы, приводящие к необратимости.

Во-первых, классические бифуркации на потенциальных поверхностях U . В работе [112] рассмотрена простая модель химической реакции с одной долиной реагентов и двумя долинами продуктов, т.е. с топологией, содержащей точку бифуркации в области переходного

состояния. Было показано, что в рамках численного решения соответствующей механической модели под влиянием случайных факторов ξ , η (или z), введенных в (26) и (27), система может вести себя либо обратимым, либо необратимым образом. Для возникновения необратимого усредненного пути реакции необходимо, чтобы число обратимых траекторий было мало за время реакции. Подчеркнем, что в этом случае может отсутствовать обратимость траектории не только в классическом смысле этого слова, но и более общем смысле — реагенты прямой реакции могут не совпадать с продуктами обратной из-за ухода обратной траектории в долину потенциального рельефа U , отличную от исходной. Квантовая неопределенность, о которой речь шла в начале этого параграфа, также приводит к необратимости классических траекторий в точках бифуркаций.

Во-вторых, имеют место пересечения потенциальных поверхностей с нарушением справедливости адиабатического приближения. В этом случае возникают квантовые точки бифуркации, когда в окрестности пересечения теряет смысл понятие траектории и требуется рассмотрение в духе Ландау-Зинера и фемтохимии.

Как классические, так и квантовые бифуркации накладывают дополнительное ограничение на время динамической памяти временем прохождения по траектории расстояния между двумя последовательными бифуркациями.

Совокупность квантовых эффектов приводит, в частности, к нарушению принципа детального равновесия и необратимости химических и биохимических реакций, динамика которых протекает на сложных потенциальных рельефах с точками классических и квантовых бифуркаций. Уместно сослаться на экспериментальные работы А.Д. Виноградова [113, 114], в которых приводятся результаты измерений, свидетельствующие в пользу необратимости реакций гидролиза и синтеза АТФ.

3.5 Неравенство, обеспечивающее неэквивалентность обоих направлений времени

Краеугольными становятся следующие утверждения Ландау. *“Квантовая механика в действительности существенным образом содержит неэквивалентность обоих направлений времени. Эта неэквивалентность проявляется в связи с основным для квантовой механики процессом взаимодействия квантовомеханического объекта с системой, подчиняющейся с достаточной степенью точности классической механике. Именно, если с данным квантовым объектом последовательно происходят два процесса взаимодействия (назовем их A и B), то утверждение, что вероятность того или иного результата процесса B определяется результатом процесса A , может быть справедливо лишь в том случае, если процесс A имел место раньше процесса B ”* (см. также [86] § 47). *“Таким образом, в квантовой механике имеется физическая неэквивалентность обоих направлений времени, и в принципе закон возрастания энтропии мог бы быть ее макроскопическим выражением. В таком случае должно было бы существовать со держащее квантовую постоянную \hbar неравенство, обеспечивающее справедливость этого закона и выполняющееся в реальном мире.”*

Для получения такого неравенства воспользуемся следующими рассуждениями. Квантовым аналогом выражения (18) является

$$Kt_m^h = -a \ln(b\hbar), \quad (30)$$

где t_m^h — квантовое время динамической памяти. Значения a и b могут быть определены только после вычисления квазиклассических поправок к уравнениям Ньютона. Однако у силу логарифмического характера равенства (30) конкретные значения a и b , по-видимому,

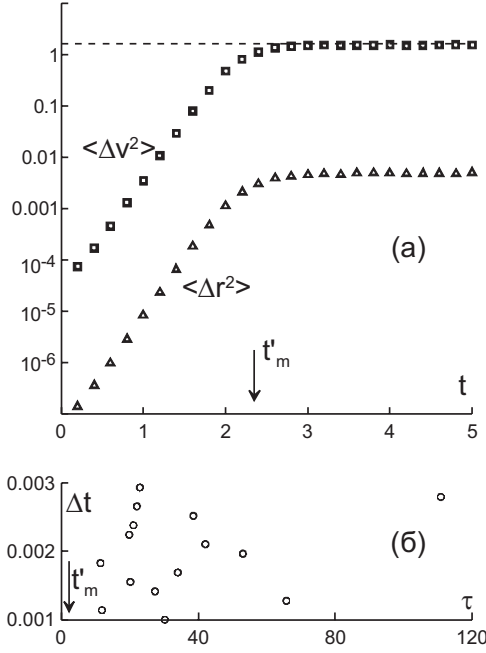


Рис. 14: (а): Разбегания координат $\langle \Delta r^2 \rangle$ и траекторий $\langle \Delta v^2 \rangle$ для двух МД траекторий, рассчитанных из одной и той же начальной конфигурации с разными шагами численного интегрирования $\Delta t = 0.001$ и $\Delta t' = 0.0001$. Стрелкой отмечен момент времени t'_m , когда две указанные траектории окончательно теряют корреляцию. Штриховая линия соответствует насыщению разбегания скоростей на уровне $2\langle v_T^2 \rangle = 6T$, где $T = 2.67$ — температура кристалла (потенциал мягких сфер). $N = 13500$.

(б): Значения времени жизни перегретого кристалла τ для траекторий, рассчитанных из одной и той же начальной конфигурации с разными шагами численного интегрирования Δt . Стрелкой отмечено t'_m , по порядку величины соответствующее времени динамической памяти.

несущественны. Поскольку значение t_m^h много меньше времени усреднения t_{max} при наблюдении термодинамических и переносных свойств равновесных систем, неравенство, о котором пишет Ландау, можно записать в виде

$$-(a/K) \ln(b\hbar) \ll t_{max}. \quad (31)$$

Заключение

Рассмотрены теоретические основы классического метода молекулярной динамики. Проанализировано соотношение между динамическими и стохастическими свойствами МД моделей, обусловленное ляпуновской неустойчивостью траекторий частиц и ошибками численного интегрирования. Введено понятие времени динамической памяти (или предсказуемости) t_m^d для траекторий частиц. ММД приближенно сохраняет ньютоновскую динамику только на временах меньше времени t_m^d . Для равновесных систем ММД проводит статистическое усреднение вдоль МД траектории, поскольку ее длительность на порядки величины превышает значения t_m^d . При моделировании релаксации статистическое усреднение проводится по начальным условиям.

Уравнения движения в ММД отличаются от Ньютоновских малыми стохастическими слагаемыми и, таким образом, системы частиц, рассматриваемые в ММД, не являются гамильтоновыми. Из уравнений движения в ММД следует пучок траекторий вместо

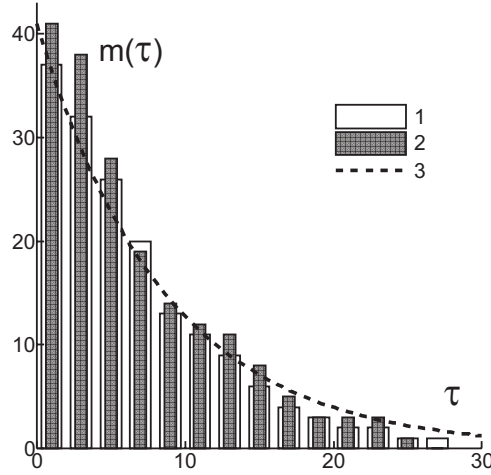


Рис. 15: Распределения времен жизни перегретой кристаллической ГЦК решетки, полученные разными методами усреднения ($N = 500$, $T = 0.787$, $\rho = 1.28$, потенциал мягких сфер, $n = 8$): 1 — с использованием ансамбля независимых начальных конфигураций, полученных при помощи расчета с удержанием атомов в сферических ячейках. 2 — с использованием различных шагов численного интегрирования: $\Delta t = 0.001, 0.0011, \dots, 0.0049, 0.0050$. В обоих случаях число независимых траекторий $M = 41$. 3 — экспоненциальное распределение по уравнению $m(\tau) = (M\delta t/\bar{\tau}) \exp(-\tau/\bar{\tau})$, где δt — мелкость шага распределения, $\bar{\tau}$ — среднее время жизни по ансамблю ($\bar{\tau} = 8.57$).

единственного решения задачи Коши для уравнений Ньютона. Вместо микроканонического NVE ансамбля в ММД возникает ансамбль $NV(E \pm \Delta E)$, неизвестный ранее в статистической физике. ΔE - флуктуация полной энергии E вдоль МД траектории, в то время как значение E сохраняется тождественно вдоль Ньютоновской траектории.

Сформулированы пункты предлагаемой новой парадигмы классической статистической физики.

1. Невозможно решить систему уравнений Ньютона в течение времен, требуемых для усреднения в статистической физике, поскольку время динамической памяти много меньше таких времен.
2. Поскольку ляпуновская неустойчивость возникает в системах из трёх и более частиц, то специфические статистические закономерности можно начинать изучать с трёх частиц. Выбор же числа частиц N определяется физическими факторами - размерами системы, характерными для пространственных и временных масштабов задачи, которую предполагается исследовать.
3. Вероятностный характер результатов классической статистики лежит в самой природе рассматриваемых ею объектов, поскольку при исследовании равновесных систем время усреднения много больше времени динамической памяти. Для релаксационных процессов вероятностная природа возникает тогда, когда время релаксации превышает время динамической памяти, и из-за того, что проводится усреднение по ансамблю статистически независимых начальных состояний.
4. Из вероятностного характера непосредственно следует необратимость в статистике, основанной на уравнениях метода МД. Эта необратимость возникает уже на уровне траекторий отдельных частиц.
5. Результаты ММД могут быть перенесены на реальные системы, поскольку существуют физические факторы, которые приводят к конечным временам динамической памяти и в реальных системах. Погрешности численной схемы в ММД качественно играют роль малой, но всегда конечной квантовой неопределенности, имеющей место в любой системе,

считающейся классической. Для запуска перемешивания по механизму экспоненциальной неустойчивости достаточен малый спусковой крючок. А его величина мало существенна в силу логарифмической зависимости значения времени динамической памяти от амплитуды шума.

6. Предложено неравенство (31), содержащее квантовую постоянную \hbar , обеспечивающее справедливость закона возрастания энтропии и выполняющееся в реальном мире.

Из этих пунктов следуют стандарты требований, которым должны удовлетворять практические МД расчеты для конкретных задач [110].

Авторы благодарны С. И. Анисимову, Ю. А. Кравцову, А. Ю. Лоскутову, участникам семинаров ЛТФ им. Н. Н. Боголюбова ОИЯИ (руководитель В. Б. Приезжев), ИТФ им. Л. Д. Ландау РАН (руководитель В. В. Лебедев), МИ им. В. А. Стеклова РАН (руководители И. В. Волович и В. В. Козлов), мехмата МГУ (руководитель А. Т. Фоменко) за ценные дискуссии и полезные замечания. Г.Норман с благодарностью вспоминает многочисленные обсуждения с И. З. Фишером в конце 60-х годов и 70-е годы. Работа выполнена при финансовой поддержке по программам фундаментальных исследований РАН 1,2,12 и гранта РФФИ 09-08-12161-офи-м. В.Стегайлов выражает благодарность Минобрнауки РФ и фонду CRDF за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hard sphere system // *J. Chem. Phys.* — 1957. — Vol. 27. — Pp. 1208–1209.
- [2] Wainwright T. E., Alder B. J. ? // *Suppl. Nuovo Cimento.* — 1958. — Vol. 9, no. 1. — P. 116.
- [3] Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M., Vineyard G. H. Dynamics of radiation damage // *Physical Review.* — 1960. — Vol. 120. — Pp. 1229–1253.
- [4] Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon // *Physical Review.* — 1964. — Vol. 136. — Pp. A405–A411.
- [5] Abraham F. F. How fast can cracks move? A research adventure in materials failure using millions of atoms and big computers // *Advances in Physics.* — 2003. — Vol. 52, no. 8. — Pp. 727–790.
- [6] Allen M., Tildesley D. Computer Simulation of Liquids. — Oxford: Clarendon press, 1989. — 385 pp.
- [7] Белашенко Д. К. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) // *Успехи Физических Наук.* — 1999. — Т. 169. — С. 361–384.
- [8] Frenkel D., Smith B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. — San Diego: Academic press, 1996. — 443 pp.
- [9] Hansen J.-P., McDonald I. R. Theory of Simple Liquids. — New York: Academic Press, 2006. — 428 pp.
- [10] Hoover W. G. Time reversibility, computer simulation and chaos. — Singapore: World Scientific, 1999. — 280 pp.

- [11] *Валуев А., Норман Г., Подлипчук В.* Метод молекулярной динамики: теория и приложения // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества / Под ред. А. А. Самарского, Н. Н. Калиткина. — М.: Наука, 1989. — С. 5–40.
- [12] *Полухин В. А., Ватолин Н. А.* Моделирование аморфных металлов. — Москва: Наука, 1985. — 288 с.
- [13] *Rapaport D. C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. — 564 pp.
- [14] *Рудяк В.* Статистическая аэрогидромеханика однородных и гетерогенных сред. Т.1. Кинетическая теория. — Новосибирск: НГАСУ, 2004. — 320 с.
- [15] *Шайтан К. В., Терешкина К. Б.* Молекулярная динамика белков и пептидов. — Москва: Ойкос, 2004. — 103 с.
- [16] *Валуев А. А., Каклюгин А. С., Норман Г. Э.* Молекулярное моделирование химического взаимодействия атомов с поверхностью // *Успехи Химии*. — 1995. — Т. 64, № 7. — С. 643–671.
- [17] Handbook of Materials Modeling / Ed. by S. Yip. — Berlin: Springer, 2005. — 2965 pp.
- [18] *Диакун Ф., Холмс Ф.* Небесные встречи. — Москва-Ижевск: РХД, 2004. — 304 с.
- [19] *Куземский А. Л.* // <http://theor.jinr.ru/kuzemsky/krylovbio.html>. — ? — Vol. ?
- [20] *Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики. — Москва-Ленинград: Издательство АН СССР, 1950. — 208 с.
- [21] *Шноль Э. Э.* Численные эксперименты с движущимися молекулами // Препринт Ин-та прикладной математики им. М. В. Келдыша АН СССР № 88. — 1975. — 35 с.
- [22] *Норман Г. Э.* Стохастизирующий фон молекулярной динамики // Тезисы научных сообщений. V Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых растворов. Ч.1: Теория жидких и аморфных металлов. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. — С. 58–62.
- [23] *Норман Г. Э., Стегайлов В. В.* Стохастические свойства молекулярно-динамической ленард-джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // *ЖЭТФ*. — 2001. — Т. 119. — С. 1011–1020.
- [24] *Norman G. E., Stegailov V. V.* Stochastic and dynamic properties of molecular dynamics systems: Simple liquids, plasma and electrolytes, polymers // *Computer Physics Communications*. — 2002. — Vol. 147. — Pp. 678–683.
- [25] *Дымников В. П.* О потенциальной предсказуемости крупномасштабных атмосферных процессов // *Известия РАН - Физика атмосферы и океана*. — 2004. — Т. 40. — С. 579–585.
- [26] *Дымников В. П., Грицун А. С.* Современные проблемы математической теории климата // *Известия РАН - Физика атмосферы и океана*. — 2005. — Т. 41. — С. 294–314.
- [27] *Дымников В. П.* Устойчивость и предсказуемость крупномасштабных атмосферных процессов. — М.: ИВМ РАН, 2007. — 280 с.

- [28] *Stoddard S. D., Ford J.* Numerical experiments on the stochastic behavior of a lennard-jones gas system // *Phys. Rev. A.* — 1973. — Vol. 8. — Pp. 1504–1512.
- [29] *Wood W. W., Erpenbeck J. J.* Molecular dynamics and monte carlo calculations in statistical mechanics // *Annual Review of Physical Chemistry.* — 1976. — Vol. 27. — Pp. 319–348.
- [30] *Fox R. F.* Long-time tails and diffusion // *Phys. Rev. A.* — 1983. — Vol. 27. — Pp. 3216–3233.
- [31] *Erpenbeck J. J., Wood W. W.* Molecular-dynamics calculations of the velocity autocorrelation function: Hard-sphere results // *Phys. Rev. A.* — 1985. — Vol. 32. — Pp. 412–422.
- [32] *Hoover W. G.* Molecular dynamics. — Berlin–Heidelberg: Springer, 1986. — Vol. 258 of *Lecture Notes in Physics.* — 138 pp.
- [33] *van Gunsteren W. F.* Classical molecular dynamics simulations: algorithms and applications, stochastic dynamics, and free energies // *Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics* / Ed. by D. G. Truhler. — New York: Springer, 1988. — Pp. 136–156.
- [34] *Norman G. E., Podlipchuk V. Y., Valuev A. A.* On the theory of the molecular dynamics method // *J. Moscow Phys. Soc. (Institute of Physics Publishing, UK).* — 1992. — Vol. 2, no. 1. — Pp. 7–21.
- [35] *Orban J., Bellemans A.* Velocity-inversion and irreversibility in a dilute gas of hard disks // *Physics Letters A.* — 1967. — Vol. 24. — Pp. 620–621.
- [36] *Prigogine I.* The microscopic meaning of irreversibility // *Z. Phys. Chemie Leipzig.* — 1989. — Vol. 270. — Pp. 477–490.
- [37] *Mareshal M., Kestemont E.* Order and fluctuations in nonequilibrium molecular dynamics simulations of two-dimensional fluids // *Journal of Statistical Physics.* — 1987. — Vol. 48. — Pp. 1187–1201.
- [38] *Mareshal M., Kestemont E.* Experimental evidence for convective rolls in finite two-dimensional molecular models // *Nature.* — 1987. — Vol. 329, no. 6138. — Pp. 427–429.
- [39] *Popper K. R.* Unended quest. An Intellectual Autobiography. — Glasgow: Fontana/Collins, 1978. — 255 pp.
- [40] *Заславский Г. М.* Стохастичность динамических систем. — Москва: Наука, 1984. — 270 с.
- [41] *Feynman R.* The Character of Physical Law. — London: Cox and Wyman Ltd., 1965.
- [42] *Чуриков Б. В.* Динамический хаос в классических и квантовых системах // *Успехи Физических Наук.* — 1983. — Т. 139, № 2. — С. 360–363.
- [43] *Заславский Г. М.* Физика хаоса в гамильтоновых системах. — Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. — 288 с.
- [44] *Lebowitz J. L.* Microscopic origins of irreversible macroscopic behavior // *Physica A.* — 1999. — Vol. 263. — Pp. 516–527.
- [45] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. — М.: Физматлит, 2001. — Т. V. Статистическая физика. — 616 с.

- [46] *Ebeling W.* Prediction and entropy of nonlinear dynamical systems and symbolic sequences with lro // *Physica D.* — 1997. — Vol. 109. — Pp. 42–52.
- [47] *Kuzemsky A. L.* Generalized kinetic and evolution equations in the approach of the nonequilibrium statistical operator // *International J. of Modern Physics.* — 2007. — Vol. 19, no. 6. — Pp. 1029–1059.
- [48] *Kuzemsky A. L.* Theory of transport processes and the methods of the nonequilibrium operator // *International J. of Modern Physics.* — 2007. — Vol. 21, no. 17. — Pp. 2821–2949.
- [49] *Евсеев А. М., Френкель М. ., Шинкарев А. Н.* Метод молекулярной динамики в теории равновесных состояний и необратимых процессов // *Вестник Московского университета. Химия.* — 1970. — Т. 11, № 2. — С. 154–164.
- [50] *Нейман И.* Математические основы квантовой механики. — М.: Наука, 1964. — 337 с.
- [51] *Prigogine I.* Laws of nature, probability and time symmetry breaking // *Physica A.* — 1999. — Vol. 263. — Pp. 528–539.
- [52] *Пригожин И., Стенгерс И.* Время, хаос, квант. — М.: Прогресс, 1999. — 266 с.
- [53] *Кадомцев Б. Б.* Динамика и информация. — М.: Редакция журнала УФН, 1999. — 400 с.
- [54] *Норман Г. Э., Полак Л. С.* Необратимость в классической статистической механике // *Доклады Академии Наук.* — 1982. — Т. 263, № 2. — С. 337–340.
- [55] *Каклюгин А. С., Норман Г. Э.* О связи между необратимостью процесса измерения в квантовой механике и законом возрастания энтропии // *Термодинамика необратимых процессов* / Под ред. А. И. Лопушанской. — М.: Наука, 1987. — С. 5–11.
- [56] *Kaklyugin A. S., Norman G. E.* Quantum corrections to the classical equations of motion // *J. Moscow Phys. Soc. (Allerton Press, USA).* — 1995. — Vol. 5, no. 2. — Pp. 223–238.
- [57] *Kaklyugin A. S., Norman G. E.* The microscopic origin of macroscopic irreversibility: on the relation between entropy increase law and irreversibility of measurement process in quantum mechanics // *J. Moscow Phys. Soc. (Allerton Press, USA).* — 1998. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 283–290.
- [58] *Kaklyugin A. S., Norman G. E.* On the Fluctuation and Dissipation // *Quantum Limits to the Second Law* / Ed. by D. P. Sheehan. — Vol. 643 of *American Institute of Physics Conference Series.* — 2002. — Pp. 175–180.
- [59] *Levesque D., Verlet L.* Molecular dynamics and time reversibility // *Journal of Statistical Physics.* — 1993. — Vol. 72. — Pp. 519–537.
- [60] *Norman G. E., Podlipchuk V. Y., Valuev A. A.* Equation of motion and energy conservation in molecular dynamics // *Molecular Simulation.* — 1993. — Vol. 9. — Pp. 417–424.
- [61] *Loskutov A.* Chaotic dynamics of chemical systems // *Mathematical Methods in Contemporary Chemistry* / Ed. by S. I. Kuchanov. — Amsterdam: Gordon and Breach, 1996. — Pp. 181–265.

- [62] Лоскутов А. Ю. Динамический хаос. системы классической механики // *Успехи Физических Наук.* — 2007. — Т. 177, № 9. — С. 989–1015.
- [63] Лоскутов А. Ю., Михайлов А. С. Основы теории сложных систем. — Москва–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Институт компьютерных исследований, 2007. — 620 с.
- [64] Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 29. — Pp. 6443–6453.
- [65] Finnis M. W., Sinclair J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals // *Phil. Mag. A.* — 1984. — Vol. 50. — Pp. 45–55.
- [66] Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31. — Pp. 5262–5271.
- [67] Ercolessi F., Parrinello M., Tosatti E. Simulation of gold in the glue model // *Phil. Mag. A.* — 1988. — Vol. 58. — Pp. 213–226.
- [68] Tersoff J. New empirical approach to the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 37. — Pp. 6991–7000.
- [69] Lim H. S., Ong C. K., Ercolessi F. Stability of face-centered cubic and icosahedral lead clusters // *Surface Science.* — 1992. — Vol. 269/270. — Pp. 1109–1115.
- [70] Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A., Voter A. F., Kress J. D. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63. — P. 224106.
- [71] Mendeleev M. I., Han S., Srolovitz D. J., Ackland G. J., Sun D. Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // *Phil. Mag.* — 2003. — Vol. 83. — Pp. 3977–3994.
- [72] Белащенко Д. К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. — Москва: МИСИС, 2005. — 408 pp.
- [73] Белащенко Д. К. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. жидкая ртуть // *Теплофизика Высокых Температур.* — 2006. — Т. 44, № 5. — С. 682–692.
- [74] Белащенко Д. К. Семейства межмолекулярных потенциалов, приводящих к тождественным структурам некристаллических тел в методе молекулярной динамики // *Журнал физической химии.* — 2004. — Т. 78. — С. 1621–1628.
- [75] Lopez-Marcos M. A., Sanz-Serna J. M., Diaz J. C. Are Gauss-Legendre methods useful in molecular dynamics? // *J. Comput. Appl. Math.* — 1996. — Vol. 67. — Pp. 173–179.
- [76] Lopez-Marcos M. A., Sanz-Serna J. M., Skeel R. D. Explicit symplectic integrators using Hessian-vector products // *SIAM J. Sci. Comput.* — 1997. — Vol. 18. — Pp. 223–238.
- [77] Zhou M. A new look at the atomic level virial stress: on continuum-molecular system equivalence // *Proc. R. Soc. Lond. A.* — 2003. — Vol. 459. — Pp. 2347–2392.
- [78] Zimmerman J. A., Webb III E. B., Hoyt J. J., Jones R. E., Klein P. A., Bammann D. J. Calculation of stress in atomistic simulation // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* — 2004. — Vol. 12. — Pp. S319–S332.

- [79] Рудяк В. ., Белкин А. А., Иванов Д. А., Егоров В. В. Моделирование процессов переноса методом молекулярной динамики. 1. коэффициент самодиффузии // *Теплофизика Высоких Температур*. — 2008. — Т. 46.
- [80] Полухин В. А., Ухов В. Ф., Дзугутов М. М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. — Москва: Наука, 1981. — 324 с.
- [81] Морозов И. В., Норман Г. Э. Столкновения и плазменные волны в неидеальной плазме // *ЖЭТФ*. — 2005. — Т. 127, № 2. — С. 412–430.
- [82] Ланкин А. В., Норман Г. Э. Парные флуктуации в неидеальной плазме и их ограничение у порога ионизации // *Теплофизика Высоких Температур*. — 2008. — Т. 46. — С. 170–184.
- [83] Lankin A. V., Norman G. E. Crossover from bound to free states in plasmas // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2009. — Vol. 42. — P. 214032.
- [84] Lankin A. V., Norman G. E. Collisional recombination in strongly coupled plasmas // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2009. — Vol. 42. — P. 214042.
- [85] Kadau K., Germann T. C., Lomdahl P. S. Large-scale molecular-dynamics simulation of 19 billion particles // *International Journal of Modern Physics C*. — 2004. — Vol. 15. — Pp. 193–201.
- [86] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. — М.: Физматлит, 2001. — Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — 808 с.
- [87] Нейман И. Математические основы квантовой механики. — М.: Наука, 1964. — 337 с.
- [88] Bazhiron T. T., Norman G. E., Stegailov V. V. Cavitation in liquid metals under negative pressures. Molecular dynamics modeling and simulation // *J. Phys.: Condensed Matter*. — 2008. — Vol. 20. — P. 114113.
- [89] Валуев А. А., Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю. Энтропия Крылова-Колмогорова неупорядоченных Леннард-Джонсовских систем // *Математическое моделирование*. — 1990. — Т. 2, № 5. — С. 3–7.
- [90] Куксин А. Ю., Норман Г. Э., Стегайлов В. В. Фазовая диаграмма и спиноподобный распад метастабильных состояний леннард-джонсовской системы // *Теплофизика Высоких Температур*. — 2007. — Т. 45, № 1. — С. 43–55.
- [91] Валуев А. А., Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю. Энтропия крылова-колмогорова неупорядоченных леннард-джонсовских систем // *Математическое моделирование*. — 1990. — Т. 2, № 5. — С. 3–7.
- [92] Rowlands G. A numerical algorithm for Hamiltonian systems // *J. Computational Physics*. — 1991. — Vol. 97. — Pp. 235–239.
- [93] Morozov I. V., Norman G. E., Valuev A. A. Stochastic properties of strongly coupled plasmas // *Phys. Rev. E*. — 2001. — Vol. 63. — P. 36405.
- [94] Кравцов Ю. А. Фактические границы гипотезы замкнутости и классические парадоксы кинетической теории // *ЖЭТФ*. — 1989. — Т. 96. — С. 1661–1665.

- [95] *Кравцов Ю. А.* Случайность, детерминированность, предсказуемость // *УФН*. — 1989. — Т. 158. — С. 93–122.
- [96] *Кравцов Ю. А.* Фундаментальные и практические пределы предсказуемости // Пределы предсказуемости / Под ред. Ю. А. Кравцова. — Москва: ЦентрКом, 1997. — С. 170–200.
- [97] *Герценштейн М. Е., Кравцов Ю. А.* Ограничения применимости ньютоновского описания движения частиц в газе вследствие спонтанного излучения низкочастотных фотонов // *ЖЭТФ*. — 2000. — Т. 118. — С. 761–763.
- [98] *Климонтович Ю. Л.* Статистическая теория открытых систем. — М.: Янус, 1995. — 624 с.
- [99] *Stegailov V. V.* Optimisation of neighbour list techniques and analysis of effects of round-off errors in molecular-dynamics calculations // Beitrage zum Wissenschaftlichen Rechnen - Ergebnisse des Gaststudentenprogramms 2002 des John von Neumann-Instituts fuer computing / Ed. by R. Esser. — Central Institute for Applied Mathematics, Research Center Juelich, 2002. — Vol. FZJ-ZAM-IB-2002-12. — Pp. 73–86.
- [100] *Sutmann G.* Molecular dynamics - vision and reality // Computational Nanoscience: Do It Yourself! / Ed. by J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx. — John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, 2006. — Vol. 31. — Pp. 159–194.
- [101] *Heerman D. W.* Computer Simulation Methods in Theoretical Physics. — Berlin: Springer, 1986. — 148 pp.
- [102] Molecular-dynamics simulation of statistical-mechanical systems / Ed. by G. Ciccotti, W. G. Hoover. — Amsterdam: North-Holland, 1986. — 610 pp.
- [103] *Berendsen H. J. C., van Gunsteren W. F.* Practical algorithms for dynamical simulations // Molecular-Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, Proc. Int. School of Physics “Enrico Fermi” (course 97) / Ed. by G. Ciccotti, W. G. Hoover. — Amsterdam: North-Holland, 1986. — Pp. 43–65.
- [104] *Валуев А. А., Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю.* Уравнения метода молекулярной динамики // Термодинамика необратимых процессов / Под ред. А. И. Лопушанской. — М.: Наука, 1987. — С. 11–17.
- [105] *Гривцов А. Г., Ющенко В. С.* Стохастичность и обратимость в молекулярной физике // Тезисы научных сообщений. VI Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых растворов. Ч. I: Теория жидких и аморфных металлов. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. — С. 52–55.
- [106] *Заславский Г. М., Кириченко Н. А.* Метод молекулярной динамики: теория и приложения // Физическая энциклопедия. Т. 5 / Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Научное издательство “Большая Российская энциклопедия”, 1998. — С. 397.
- [107] *Рудяк В. ., Харламов Г. В., Белкин А. А.* Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях // *ТВТ*. — 2001. — Т. 39. — С. 283–291.
- [108] *Kompaneets R., Vladimirov S. V., Ivlev A. V., Tsyтович V., Morfill G.* Dust clusters with non-Hamiltonian particle dynamics // *Phys. Plasmas*. — 2006. — Т. 13. — С. 072104.

- [109] *Берри Р. С., Смирнов Б. М.* Фазовые переходы в кластерах различных типов // *УФН.* — 2009. — Т. 179. — С. 147.
- [110] *Kuksin A. Y., Morozov I. V., Norman G. E., Stegailov V. V., Valuev I. A.* Standard of molecular dynamics modelling and simulation of relaxation // *Molecular Simulation.* — 2005. — Vol. 31. — Pp. 1005–1017.
- [111] *Каклюгин А. С., Норман Г. Э.* Иерархический подход — обобщение витализма и редукционизма // *Российский химический журнал.* — 2000. — Т. 44, № 3. — С. 7–20.
- [112] *Норман Г. Э., Стегайлов В. В.* О микроскопическом происхождении необратимости химических реакций: модель необратимого динамического пути химической реакции // *Российский химический журнал.* — 2001. — Т. 45, № 1. — С. 9–11.
- [113] *Виноградов А. Д.* Митохондриальная АТФ-синтезирующая машина: пятнадцать лет спустя // *Биохимия.* — 1999. — Т. 64. — С. 1443–1456.
- [114] *Vinogradov A. D.* Steady-state and pre-steady-state kinetics of the mitochondrial F(1)F(o) ATPase: is ATP synthase a reversible molecular machine? // *J. Exper. Biology.* — 2000. — Vol. 203. — Pp. 41–49.

ABSTRACT

Method of classical molecular dynamics: contribution to the foundations of statistical physics G.E. Norman and V.V. Stegailov Join Institute for High Temperatures RAS, 125412 Moscow, Russia Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 141700 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

The work is devoted to the principle problems of the method of classical molecular dynamics. The method arose about half a century ago as a computational tool for solutions of some tasks of the statistical physics using computers just that time appeared. The method became by now one of the most important and powerful numerical approaches in the theory of condensed matter. The method of molecular dynamics is based on the numerical integration of simultaneous Newtonian (or Hamiltonian) ordinary differential equations of motion for systems of particles which interact with each other. Since the method treats equations of motion, it is directly related to such a basic concept of the classical statistical physics as the problem of beginnings of the irreversibility. It is connected with almost all main items of the paradigm of the classical statistical physics as well. Dynamic and stochastic properties of the molecular-dynamic systems are discussed in the present work. Stochasticity emerges due to the local exponential Lyapunov instability of the particle trajectories. The instability is triggered by diverse errors of the numerical integration of simultaneous equations of motion and some approximations at the calculations of the interparticle interactions. The nature of the probabilistic character of the classical statistical physics is revealed. The concept is developed which elucidates the finite value of the dynamic memory time of the particle trajectories in the real systems. The concept follows from the peculiarities of the molecular dynamics calculations and analysis of real physical noise factors. The irreversibility results from the dynamic memory time finiteness. The value of the time is approximately of the same order as a velocity autocorrelation damping time. The relation between the dynamic memory time, K-entropy and total energy fluctuations is discussed. It

is pointed to the Non-Hamiltonian character of the particle effective equations of motion. A specific molecular dynamics ensemble is introduced instead of the micro-canonical one. An attempt is made to formulate the new paradigm of the classical statistical physics. The attempt is based on the analysis of the fundamental results of the molecular dynamics method calculations.