

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ И ТЕОРИИ ПОЛЯ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ
МНОГОЧАСТИЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧИСЛЕННОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ»

Выполнил студент
407 группы
Супонин Владимир Александрович

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Савченко Александр Максимович

Допущена к защите
Зав. кафедрой _____

МОСКВА

2022

Оглавление

Введение	2
1. Модель слабо взаимодействующего газа	4
1.1. Описание взаимодействия	4
1.2. Потенциал Леннард-Джонса	5
1.3. Электростатический потенциал	6
1.4. Приведенные переменные	8
1.5. Обрезка потенциалов	9
1.6. Численный метод	12
2. Модель системы частиц гранулированного газа в объеме	15
2.1. Описание взаимодействия	15
2.2. Численный метод	17
2.3. Бинарные столкновения	18
3. Взаимодействия молекул со стенками системы	19
4. Н-теорема Больцмана	20
4.1. Описание теоремы	20
4.2. Расстояние Кульбака—Лейблера	21
4.3. Тройные столкновения	22
Результаты	24
Выводы	34
Заключение	35
Список использованных источников	36

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, область применимости термодинамической и статистической физики-исследование термодинамических систем большого числа частиц. Термодинамическая система состоит из порядка N Авогадро молекул, причем согласно нулевому началу термодинамики, с течением времени при фиксированных условиях она обязательно переходит в состояние термодинамического равновесия. Система называется экстенсивной, если при разбиении ее на части энергия и энтропия всей системы равна сумме энергий и энтропий ее частей, причем, относительная доля частиц, поведение которых хоть как-то связано с границей системы пропорциональна $N^{-1/3}$. Термодинамический принцип аддитивности появился, лишь вследствие того, что мы учитываем многочастичность системы. То есть, при пренебрежении данным членом по сравнению с единицей, становится несущественным, производим ли мы это деление реально или вообще не производим. Большая часть попыток применения термодинамики в малых системах представляют собой более или менее прямые заимствования из термодинамики макроскопических однородных систем. Основная проблема заключается в том, что вывод положений обычной однородной статистической теории с самого начала основывается на использовании экстенсивности и перехода к термодинамическому пределу. Более того, экстенсивность является необходимым условием существования термодинамики [1].

В системах большого числа частиц влияния взаимодействия с поверхностью и отклонения от средних значений пренебрежимо мало. Напротив, в малых системах их влияние может быть существенным.

При обобщении термодинамики на малые системы, не использующем термодинамический предел, возникает сложность: все три общепринятых

ансамбля — микроканонический, канонический и большой канонический — не эквивалентны. Их эквивалентность справедлива только в термодинамическом пределе. Иногда упускают из вида то, что три ансамбля не эквивалентны даже в термодинамическом пределе, если система становится неоднородной, например, при фазовых переходах первого рода. При каноническом и большом каноническом формализме величина флуктуаций энергий одной частицы около среднего значения $\langle E/N \rangle$ может составлять порядка скрытой теплоты, приходящейся на один атом, тогда как флуктуации энергии в микроканоническом описании равны нулю. Более того, теплоемкость строго положительна в каноническом и большом каноническом описании, но может стать отрицательной в микроканоническом [2].

Таким образом, данные факты лишний раз подтверждают, что системы с числом частиц гораздо меньшим N Авогадро не могут быть описаны с помощью формализма общепринятой статистической физики.

В данной работе на основе моделирования методом молекулярной динамики рассматривается поведение систем малого числа молекул. Исследуются условия релаксации системы к состоянию равновесия, различные виды взаимодействия, а также их влияние на эволюцию статистической системы. Оценивается характерное время релаксации, число соударений необходимое для наступления равновесия в исследуемой системе и влияние размерности на эти параметры. Путем анализа динамики KL дивергенции для систем с различными начальными условиями осуществляется попытка обобщения H-теоремы Больцмана на различные их конфигурации.

1. Модель слабо взаимодействующего газа

1.1. Описание взаимодействия

На сегодняшний день, в ходе развития методов молекулярной динамики, рассматриваются все более разнообразные виды потенциалов взаимодействия, позволяющие описывать процессы в различных веществах. Рассмотрим систему N молекул газа, любое взаимодействие в которых вводится через общий вид потенциала. Такой подход обеспечивает сохранение энергии в замкнутой системе, так как работа сил, порожденных градиентом, осуществляется за счет убыли энергии взаимодействия, введенные таким образом силы потенциальны по определению.

$$U_i(r) = c_{ab} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^a} - \frac{1}{r_{ij}^b}$$
$$F_i = -grad U_i(r)$$

где $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$

c_{ab} - постоянная нормировки

Эволюция механической системы во времени однозначно определяются уравнениями движения:

$$m_i \ddot{\vec{r}} = \vec{F}_i$$

Задание потенциала таким образом позволяет, при варьировании значений степеней $a > 0$ и $b > 0$, оценивать свойства различных потенциалов, их влияние на характер динамики параметров системы при ее релаксации к состоянию термодинамического равновесия. Наибольший интерес для исследования представляют потенциал Леннарда-Джонса ($a=12$, $b=6$ и $a=10$, $b=5$) и потенциал электростатического взаимодействия ($a=1$, $b=0$).

1.2. Потенциал Леннард-Джонса

Потенциал Леннард-Джонса является парным межмолекулярным сферически-симметричным потенциалом, значение которого зависит от модуля расстояния между частицами. Он хорошо моделирует два наиболее важных фундаментальных молекулярных взаимодействия: член $1/r^{12}$ аппроксимирует отталкивание Паули на коротких расстояниях взаимодействующих частиц из-за перекрытия электронных орбиталей, член $1/r^6$ описывает дисперсионную силу (сила Ван-дер-Ваальса). Поэтому, это хорошее приближение для молекулярных взаимодействий нейтральных атомов и молекул на больших и коротких расстояниях. Он весьма точно описывает межмолекулярное взаимодействие в жидких фазах, используется при описании ряда свойств благородных газов и метана. Его расчет не требует вычисления трансцендентных и иррациональных функций, что в значительной степени влияет на скорость работы программы. Поэтому, Леннард-Джонс часто используется при молекулярном моделировании. Потенциал имеет вид:

$$U_i = 4\epsilon \sum_{j \neq i} \frac{\sigma^{2a}}{r_{ij}^{2a}} - \frac{\sigma^a}{r_{ij}^a}$$

где $a = 5, 6$.

Параметры ϵ и σ являются характеристиками вещества. ϵ — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю.

Основное свойство потенциала состоит в том, что на малом расстоянии $r/\sigma < 1$ между молекулами преобладает сила отталкивания, при $r/\sigma > 1$ — притяжения, при увеличении значения r потенциал выходит на асимптоту, и взаимодействие стремится к нулю. В $r_0/\sigma = \sqrt[a]{2}$ реализуется минимум $U(r_0)/\epsilon = -1$.

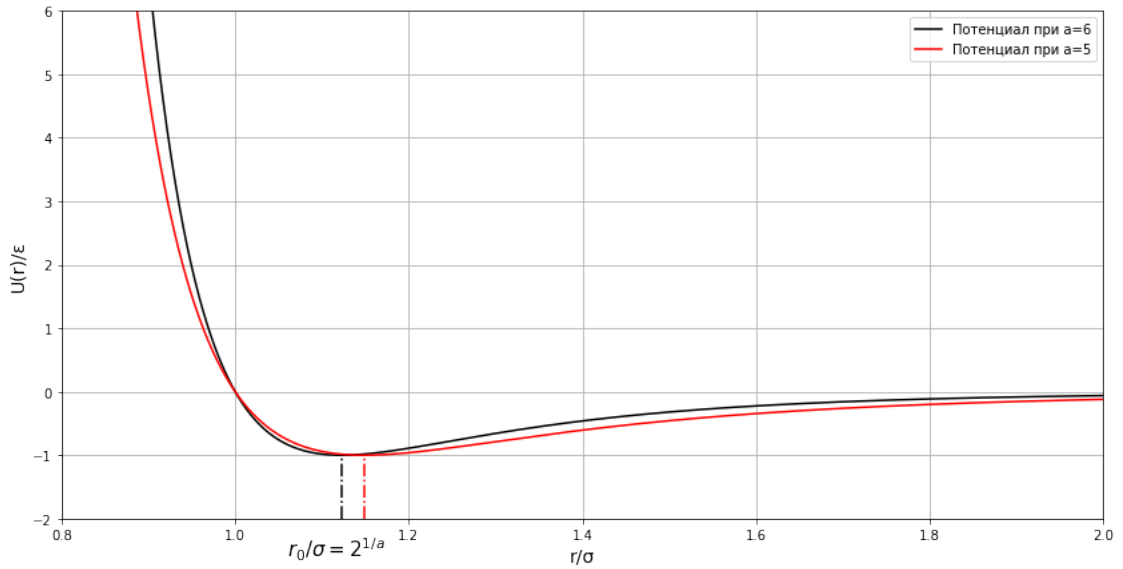


Рис. 1.1: График потенциальной функции Леннарда-Джонса: межмолекулярная потенциальная энергия как функция расстояния пары частиц.

Сила, определяемая градиентом потенциала, имеет вид:

$$\vec{F}_i = 8a\varepsilon \sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma^{2a}}{r_{ij}^{2a}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^a}{r_{ij}^a} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2}$$

1.3. Электростатический потенциал

Электростатический потенциал - простейший сферически-симметричным потенциал, описывающий энергию взаимодействия двух зарядов. Он, в отличие от Леннард-Джонса, не имеет аналога сил Ван-дер-Вальса, отвечающего за взаимное притяжения молекул на коротких расстояниях. Силы, порожденные таким потенциалом, убывают значительно медленнее при увеличении расстояния, что очень важно при использовании метода обрезки потенциалов, который рассматривается далее.

$$U_i = \alpha \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

где α -нормировочный коэффициент

Для удобства сравнения свойств молекулярных систем малого числа частиц с различными потенциалами взаимодействия, приведем их к одному порядку величин, выбрав коэффициент нормировки $\alpha = \varepsilon\sigma$

$$U_i = \varepsilon \sum_{j \neq i} \frac{\sigma}{r_{ij}}$$

где ε , σ -параметры, используемые при описании потенциала Леннард-Джонса

Равнодействующая сила, приложенная к молекуле m_i имеет вид

$$\vec{F}_i = \varepsilon \sum_{j \neq i} \frac{\sigma}{r_{ij}^2} \vec{r}_{ij}$$

Система дифференциальных уравнений, составленная из второго закона Ньютона, записанного для проекций ускорения каждой из частиц, вместе с изначально заданными координатами и скоростями каждой частицы является задачей Коши, а конкретнее системой обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с начальными условиями. Ее приближенное решение — построение функций $r_i(t)$ предполагает итерационное приращение аргумента t и поиск соответствующего ему согласно системе уравнений движения приращения функций r_i

1.4. Приведенные переменные

В моделировании часто бывает удобно выражать физические величины, такие как плотность, давление, температура и т. п. в приведенных единицах. Это означает, что выбираются удобные единицы измерения энергии, длины и массы, а затем выражаются все другие физические величины в этих базовых. При рассмотрении леннард-джонсовской системы естественный, но далеко не единственный выбор базовых единиц: σ -единица длины ($\sigma=3.405\text{\AA}$ для аргона), ε -единица энергии ($\varepsilon/k_b=119.8\text{K}$ для аргона), m (масса атомов в системе)-единица массы. Через эти базовые единицы можно выразить все другие: $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ -единица времени, ε/k_b -единица температуры. Далее величины в СИ будут обозначены штрихом.

Величина	Приведенные	СИ
время	$\Delta t = 0.005$	$\Delta t' = 1.09 \times 10^{-14}\text{с}$
длина	$r = 1$	$r' = 3.405 \times 10^{-10}\text{м}$
температура	$T = 1$	$T' = 119.8\text{ К}$
скорость	$v = 1$	$v' = 6.3 \times 10^{-3}\text{ м/с}$

Рис. 1.2: Перевод величин в приведенных единицах в реальные единицы СИ для аргона в модели Леннард-Джонса ($\varepsilon/k_b = 119.8\text{K}$, $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}\text{м}$, $M = 0.03994\text{ кг/моль}$)

Некоторые основные формулы, в приведенных величинах примут вид:

$$\begin{aligned}
 U_i &= \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} & U_i &= 4 \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^{2a}} - \frac{1}{r_{ij}^a} \\
 \vec{F}_i &= \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^2} \vec{r}_{ij} & \vec{F}_i &= 8a \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}^{2a}} - \frac{1}{2r_{ij}^a} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \\
 \ddot{\vec{r}} &= \vec{F}_i
 \end{aligned}$$

Наиболее важной причиной использовать такие переменные является то, что бесконечно много комбинаций ρ' , T' , ε' и σ' соответствуют одному и тому же состоянию в приведенных переменных. Аргон при температуре $60K$ и плотности 840 кг/м^3 и ксенон при температуре $112K$ и плотности 1617 кг/м^3 в приведенных переменных соответствуют состоянию в точке $\rho = 0.5$, $T = 0.5$. В СИ эквивалентность этих компьютерных экспериментов можно не заметить. Другая причина заключается в следующем: абсолютные значения величин в СИ, либо намного меньше, либо намного больше, чем единица. При умножении рискуем получить такой результат, который создаст переполнение или антипереполнение числа с плавающей точкой. Напротив, в приведенных единицах почти все интересующие нас величины имеют значение порядка единицы [9].

1.5. Обрезка потенциалов

При моделировании системы с короткодействующими потенциалами, то есть, если полная энергия данной частицы i определяется преимущественно взаимодействиями с соседними частицами, находящимся ближе некоторого расстояния обрезки r_c . При этом ошибка, возникающая из-за игнорирования взаимодействия с частицами при больших расстояниях, может быть сделана сколь угодно малой с помощью выбора достаточно большого r_c . Данный метод значительно увеличит скорость работы программы, за счет облегчения расчета сил взаимодействия и потенциальной энергии частиц.

Несколько факторов делают обрезку потенциала нетривиальной задачей. Прежде всего, хотя абсолютная величина потенциальной энергии и уменьшается с увеличением расстояния r , но количество соседей является быстро возрастающей функцией от r . Число частиц на расстоянии r от данного атома увеличивается асимптотически как r^{d-1} , где d -размерность системы.

Электростатический потенциал, имеющий асимптотику $1/r$, не является короткодействующим, при использовании обрезки ошибка с

расстоянием будет только нарастать, поэтому такой метод к нему не применим.

Оценим эффект обрезки парного потенциала для трехмерной леннард-джонсовской системы. Средняя потенциальная энергия некоторого атома i определяется выражением:

$$U_i = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \rho(r) U(r)$$

где $\rho(r)$ -средняя плотность числа частиц на расстоянии r от данного атома i . Коэффициент $1/2$ - коррекция двойного учета межмолекулярных взаимодействий. Если потенциал обрезан на расстоянии r_c , то игнорируется вклад:

$$U^{tail} \equiv \frac{1}{2} \int_{r_c}^\infty dr 4\pi r^2 \rho(r) U(r)$$

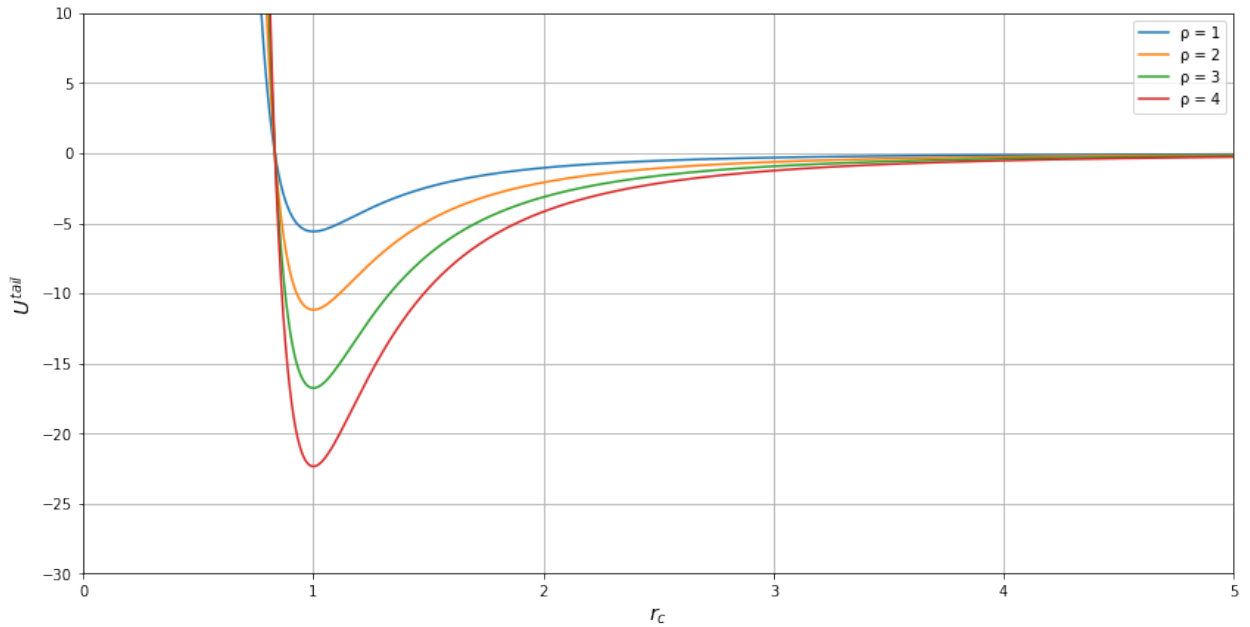


Рис. 1.3: график потенциальной функции хвостового вклада для леннард-джонсовской системы ($a=6$) как функция радиуса обрезки при разных значениях средней плотности частиц.

Будем считать, что $\rho(r)$ при $r > r_c$ равна среднему значению плотности ρ . $U(r) = 4(1/r^{2a} + 1/r^a)$ -потенциал Леннарда-Джонса, для U^{tail} находим

$$U^{tail} = 8\pi\rho\left(\frac{1}{2a-3}\frac{1}{r_c^{2a-3}} - \frac{1}{a-3}\frac{1}{r_c^{a-3}}\right)$$

Потенциалы спадают до величины, составляющей примерно 1/60 части от максимальной глубины потенциальной ямы на расстоянии, равном радиусам обрезки $r_c = 2.5$ при $a=6$ и $r_c = 3$ при $a=5$. Но при моделировании сильно плотных систем корректирующее значение потенциальной энергии u^{tail} не является исчезающе малым. При плотности $\rho=1$ получаем $U^{tail}(r_c = 2.5)=-0.535$ (при $a=6$) и $U^{tail}(r_c = 2.5)=-1.395$ (при $a=5$), причем данное значение растет линейно в зависимости от ρ . В работе моделируются разные виды газовых систем, плотность частиц в которых на порядок ниже, поэтому вкладом хвостовой части потенциала в таких задачах можно пренебречь.

Существует несколько наиболее часто используемых способа обрезки потенциалов: простая обрезка, метод ближайшего образа, обрезка со сдвигом.

Простая обрезка: самый простой способ, который заключается в исключении из рассмотрения всех взаимодействий за пределами r_c

$$\begin{cases} U_{ij}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

Обрезка со сдвигом: в данном методе потенциал обрезается и сдвигается, так чтобы потенциал обращался в нуль в радиусе обрезки.

$$\begin{cases} U_{ij}(r) - U_{ij}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

Преимущество такого способа заключается в том, что межмолекулярные

силы всегда конечны. В случае простейшей обрезки производная от потенциала в точке r_c не определена.

Метод приближающего образа - метод широко используемый при моделировании систем с периодическими граничными условиями. В данном способе производится не обрезка потенциалов внутри сферы, а вычисляется взаимодействие выбранной частицы со всеми ближайшими образами в ячейке моделирования.

Последний из трех перечисленных способов не попадает под свойства нашей системы, так как его использование требует периодических граничных условий. Потенциальная энергия в системе с обрезанным и сдвинутым потенциалом отличается от соответствующей величины как в модели с необрезанным, так и в модели с обрезанным, но не смещенным потенциалом. Причем, основное преимущество данного способа перед простой обрезкой - определенность производной в точке r_c , можно аннигилировать, убрав из рассмотрения все молекулы на расстоянии $> r_c$, тем самым, суммарный потенциал взаимодействия между рассматриваемой и всеми оставшимися молекулами будет $C^{(\infty)}$ гладким. С учетом всех фактов, метод простой обрезки, используемый в работе, наиболее подходящий способ реализации.

1.6. Численный метод

Как было сказано ранее, закон движения вместе с начальными условиями является задачей Коши второго порядка, ее решение производится с помощью метода молекулярной динамики. Моделирование методом молекулярной динамики широко применяется для расчета равновесных и транспортных свойств системы многих тел, подчиняющихся законам классической механики. Такой способ подразумевается следующий порядок действий: выбирается модель системы, задаются начальные условия на скорости и координаты каждой частицы, рассчитываются силы, и с помощью заранее выбранного алгоритма численно интегрируются уравнения движения Ньютона, до тех пор пока свойства системы не перестают со временем меняться (приводим систему к термодинамическому

равновесию), причем динамику всех интересующих нас параметров в течении всего процесса можно отслеживать. Далее рассмотрим каждый из пунктов подробнее.

Чтобы инициировать процесс моделирования, необходимо задать начальные скорости и координаты всех молекул системы. Задание координат происходит с учетом размера самих частиц и их взаимодействия. Молекулы не должны накладываться друг на друга. При этом, необходимо учесть факт быстрого возрастания сил взаимодействия при убывании расстояния между частицами, генерация частиц на слишком близких расстояниях может привести к неограниченно большому значению силы в начальный момент времени, как следствие, это повлечет за собой быстрое нарастание ошибки. В работе учитывается данный факт, поэтому при начальной инициализации, между частицами создается дополнительное расстояние.

Расчет сил является самым времязатратным процессом в численном методе. Самая простая программа способна реализовать расчет всех сил попарного взаимодействия за N^2 шагов, где N -количество частиц в системе. В исследовании используется численный алгоритм, который при каждой итерации рассчитывает силы несколько раз. В совокупности с простым N^2 методом расчета сил, интегрирование уравнения занимало бы длительное время, поэтому в работе используется более быстрый способ, реализующий расчет взаимодействий за N шагов. Данный алгоритм основан на методах k ближайших соседей, базирующемся на решающем дереве, и обрезки потенциалов взаимодействия, описанном выше.

В работе для интегрирования уравнений движения используется алгоритм Верле в скоростной форме [3], в приведенных величинах имеем:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + F(t)\Delta t^2 + o(\Delta t^3)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}(F(t + \Delta t) + F(t))\Delta t + o(\Delta t^2)$$

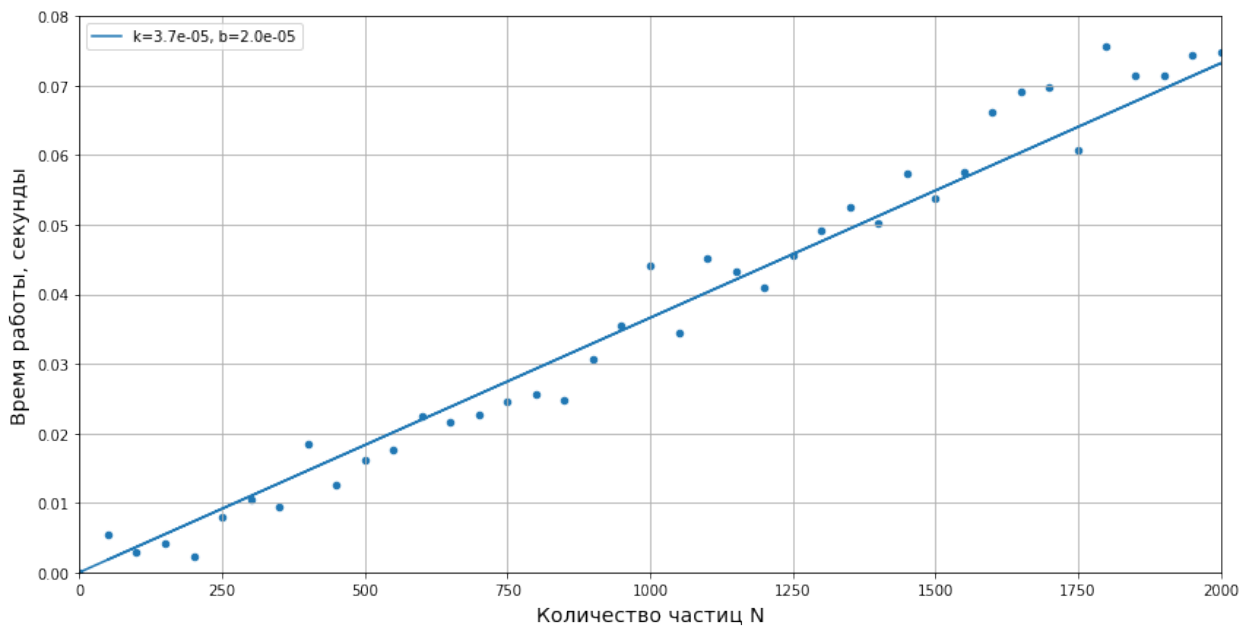


Рис. 1.4: график времени работы программы расчета всех сил парного взаимодействия как функция количества частиц в системе.

Алгоритм обладает следующим набором важных свойств [3]:

- 1) Обратим и сохраняет объем фазового пространства. Обратимость алгоритма означает, что будущие и прошлые координаты симметричны в фазовом пространстве. Уравнения движения Ньютона обладают свойством обратимости во времени, и как следствие, используемый алгоритм обязан тоже им обладать. Однако существенно более важным фактом является то обстоятельство, что в случае гамильтоновой динамики величина любого элемента объема фазового пространства остается неизменной, но многие численные схемы, в особенности те, которые не являются обратимыми во времени, нарушают эти условия.
- 2) Хорошо сохраняет энергию на малых временах и не приводит к существенной флуктуации энергии на больших временах, что объяснимо свойством 1.
- 3) Быстро работает и затрачивает мало, на сколько это возможно, памяти.
- 4) Имеет 2й порядок точности по скорости и 3й порядок по координате.

2. Модель системы частиц гранулированного газа в объеме

2.1. Описание взаимодействия

Рассмотрим систему N частиц гранулированного газа в объеме. Характерной особенностью такой системы является то, что взаимодействие происходит, в отличие от леннардж-джонсовской системы, только путем упругих или неупругих столкновений, описываемых типом деформации.

Любая деформация твердого тела описывается зависимостью напряжения от смещения. Простейшей из них - закон Гука, моделирующий только упругую деформацию. В этом законе напряжение линейно зависит от смещения, но не учитывает его скорость. Самое доступное соотношение, включающее в себя диссипацию, описывается вязкоупругими деформациями. Здесь напряжение является суммой упругой, линейно зависит от смещения, и неупругой, линейно зависящей от скорости сжатия, частей.

Упругие свойства тела характеризуются коэффициентами Юнга E и Пуассона μ . Первый из них описывает сопротивление материала продольным сжатиям и растяжениям, а второй количественно определяет его вторичную, направленную перпендикулярно сжатию, деформацию. Для описания диссипативных свойств материала помимо коэффициентов E и μ необходим коэффициент вязкости η . При этом, силы взаимодействия между сталкивающимися частицами могут быть выражены через параметры молекул. Упругая составляющая, впервые описанная Герцем в 1882 году, имеет вид [4] [5]:

$$F_{el} = \frac{2}{3} \frac{E \sqrt{R_{eff}}}{(1 - \mu^2)} \xi^{3/2} = \tilde{\rho} \xi^{3/2}$$
$$R_{eff} = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2}$$

где смещение $\xi = R_1 + R_2 - |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Сила, характеризующая диссипативную часть, имеет вид [5]:

$$F_{diss} = \frac{2}{3} A \tilde{\rho} \sqrt{\dot{\xi} \xi}$$

где $A = A(E, \mu, \eta)$ - известная функция параметров материала.

Рассмотрим столкновение двух изолированных частиц, которые движутся с начальными скоростями \vec{v}_1 и \vec{v}_2 , если эти частицы подвергаются столкновению, то конечные скорости \vec{v}'_1 и \vec{v}'_2 могут быть получены:

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 - \frac{1}{2}(1 + \epsilon)(\vec{e}, \vec{v}_{12})$$

$$\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 + \frac{1}{2}(1 + \epsilon)(\vec{e}, \vec{v}_{12})$$

коэффициент реституции ϵ характеризует диссипативные свойства столкновения. Его можно получить из сил упругого и диссипативного взаимодействия путем интегрирования уравнений движения Ньютона. Эксперименты, а также теоретические исследования показывают, что ϵ заметно зависит от скорости удара [6], даже анализ размерностей выявляет, что предположение о постоянном коэффициенте восстановления противоречит физической реальности [7] [8]:

$$\epsilon = 1 - D_1 |(\vec{e}, \vec{v}_{12})|^{1/5} - D_2 |(\vec{e}, \vec{v}_{12})|^{2/5} \pm \dots$$

где D_1, D_2 - константы, зависящие от свойств материала

Одной из целей настоящего исследования является анализ того, как ведет функция распределения скоростей гранулярного газа при различных коэффициентах ϵ .

2.2. Численный метод

Для решения задачи Коши используется аналогичный метод молекулярной динамики. Но в отличие от системы слабо взаимодействующего идеального газа, скорости гранулированных частиц остаются постоянной величиной вплоть до момента столкновения. Данный факт позволяет без потери точности использовать метод прямоугольников для численного интегрирования законов движения.

Определение интеграла через сумму Римана:

$$\int_0^\tau F(t)dt = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{N-1} F(t_i)(t_{i+1} - t_i)$$

где $\tau \geq t \geq 0$, N - количество точек.

Сумма Римана дает описание метода прямоугольников, который заключается в аппроксимации подынтегральной функции многочленами первого порядка.

$$\int_0^\tau F(t)dt \approx \sum_{i=1}^{N-1} F(t_i)h$$

где $h = \frac{\tau}{N-1}$, $t = hi$, $t_1 = 0$, $t_N = \tau$

Хотя метод прямоугольников очень прост для понимания и реализации, он имеет ужасные алгоритмические ошибки и медленную сходимость. Этим обоснована редкое применение данного алгоритма при решении различных задач. Тем не менее, данный алгоритм, используемый в работе для численного интегрирования уравнений движения, хорошо подходит для моделирования данной системы.

2.3. Бинарные столкновения

Существует несколько способов реализации алгоритма поиска столкнувшихся молекул. Самый простой заключается в расчете расстояния между каждой парой молекул и проверки условия перекрытия. Скорость данного метода аппроксимируется как N^2 , учитывая факт того, что проверка перекрытия происходит на каждом шаге итерации, то малая скорость работы сильно отражается на динамику всей программы. В работе реализован более быстрый принцип $\sim N$:

- 1) используется аналогичный 1.5 алгоритм поиска к ближайших соседей, позволяющий определить соседа каждой частицы без расчета расстояния (подробнее см. [10]).
- 2) между парами соседних частиц, определяемых "1)", происходит проверка условия столкновения.
- 3) если условие выполняется меняются скорости в соответствии с формулами описанными в 2.1

3. Взаимодействия молекул со стенками системы

Для реализации взаимодействия со стенками обычно используют один из трех методов: экспоненциальный барьер, периодические условия, упругие стенки.

Преимущество первого метода — потенциал стенок бокса добавляется к остальным потенциалам и обрабатывается численным методом в обыкновенном порядке, в отличие от второго и третьего методов, требующего искусственного условного перехода. Но экспоненциальные стенки не имеют точной границы и заметно проявляют себя в тех областях, где движению частиц желательно было быть свободным от их воздействий. Подбором подходящих значений постоянных можно регулировать высоту потенциала. Но слишком высокий барьер приводит к быстрому нарастанию погрешности численного интегрирования, а слишком низкий делает стенки бокса пространственно размытыми.

Периодические стенки это набор граничных условий, которые часто выбираются при моделировании элементарной ячейки в составе большой периодической системы.

Последний тип был реализован в работе. Упругие стенки наиболее широко используемая модель для решения задач подобного плана, например [8] [11]. Молекулы при достижении определенной координаты меняют свою проекцию скорости на противоположную.

4. Н-теорема Больцмана

4.1. Описание теоремы

В 1872 Больцманом была опубликована теорема, описывающая необратимость статистических систем [14] [15]:

$$\partial_t f + v \nabla f = S t f$$

где $f = f(r, v, t)$ - функция плотности вероятности нахождения частицы в положении x в момент t со скоростью v . Левая сторона описывает поток $f(r, v, t)$ в фазовом пространстве (x, t) , правая часть - интегральный оператор отвечающий за эффект упругих бинарных столкновений. Уравнение Больцмана основано на знаменитом предположении о молекулярном хаосе [15]:

$$f(r_1, r_2, v_1, v_2, t) = f(r_1, v_1, t) f(r_2, v_2, t)$$

что утверждает отсутствие корреляции между молекулами, вступающими в бинарное столкновение. Именно это произвольное предположение нарушает симметрию обращения во времени, однако, казалось бы, что после столкновения молекулы должны коррелировать из-за сохранения импульса и энергии. Суть предположение о молекулярном хаосе состоит в том, что эти постстолкновительные корреляции экспоненциально быстро затухают во времени, так что вероятность того, что две частицы столкнутся друг с другом снова в коррелированном состоянии после любого конечного промежутка времени практически ноль. Глубина вклада Больцмана в статистическую механику заключается в его открытии количественной меры необратимости: знаменитая Н-теорема. Эта количественная мера

необратимости обеспечивается H-функцией Больцмана [15]

$$H(t) = \int f(r, v, t) \ln f(r, v, t) dv dx$$

теорема утверждает, что этот функционал убывает со временем, и обращается в нуль только в равновесии, следовательно, это функция Ляпунова [11].

4.2. Расстояние Кульбака—Лейблера

В качестве меры характеризующей релаксацию системы к термодинамическому равновесию используется расстояние Кульбака — Лейблера (также называемое относительной энтропией)

$$D(t) = \int p(v, t) \log \frac{p(v, t)}{q(v, t)} dv$$

$$D(t) = \sum_i p(i, t) \log \frac{p(i, t)}{q(i, t)}$$

где $p(v, t)$ - истинное распределение, функция плотности вероятности нахождения частиц системы в состоянии со скоростью v в момент времени t , $q(i, t)$ - распределение Максвелла

KL дивергенция это несимметричная положительная мера удаленности друг от друга двух вероятностных распределений [12]. Указанное выше расстояние $D(t)$ сводится к упомянутому выше исходному больцмановскому функционалу $H(t)$, вплоть до нерелевантной константы. Поэтому, использование данной функции при анализе теоремы вполне естественно.

Целью этой части работы является попытка обобщения теоремы на системы с тройными неупругими столкновениями. Проверка выполнимости H-теоремы при моделировании систем с различным начальными условиями, в том числе, упомянутыми в [13].

4.3. Тройные столкновения

Как уже было сказано (см. 4.1), при выводе Н-теоремы использовался факт существования в системе только бинарных упругих соударений. Здесь проверяется возможность обобщения теоремы на системы малого числа частиц, учитывающие тройные столкновения.

Задача о частоте тройных столкновений требует предварительного определения длительности двойного соударения. Дело в том, что если рассматривать молекулы как шары, то двойное столкновение происходит мгновенно, и вероятность участия в нем третьей частицы стремится к нулю. В моделировании длительность промежутка двойного соударения удобно определять как шаг итераций Δt .

$$\partial_t f + v \nabla f = Stf$$

С учетом статистической независимости трех частиц перед столкновением, решение уравнения Больцмана есть $f(r_1, r_2, r_3, v_1, v_2, v_3, t) = f(r_1, v_1, t) f(r_2, v_2, t) f(r_3, v_3, t)$. Решение согласно [15] представимо в виде:

$$\partial_t f + v \nabla f = St_2 f + St_3 f$$

где

$$St_2 f = \int \frac{\partial U_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} (\hat{S}_{12} f(r_1, v_1, t) f(r_2, v_2, t)) dr_2 dv_2$$

$$St_3 f = \frac{1}{N} \int \frac{\partial U_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} (\hat{R}_{123} f(r_1, v_1, t) f(r_2, v_2, t) f(r_3, v_3, t)) dr_2 dv_2 dr_3 dv_3$$

первый из этих интегралов есть интеграл двойных, а второй тройных столкновений. Здесь \hat{S}_{12} и \hat{R}_{123} – некоторые операторы. \hat{R}_{123} обращается в ноль, если хотя бы одна молекула не взаимодействует с остальными. В число процессов, для которых $\hat{R}_{123} \neq 0$, входят не только тройные столкновения, но и совокупности нескольких двойных [15].

Из-за сложности реализации 'честных' тройных столкновений в работе используется модель при которой $\hat{R}_{123} \neq 0$, она представляет собой последовательность 3 парных взаимодействий, причем одна из пар частиц сталкивается между собой дважды.

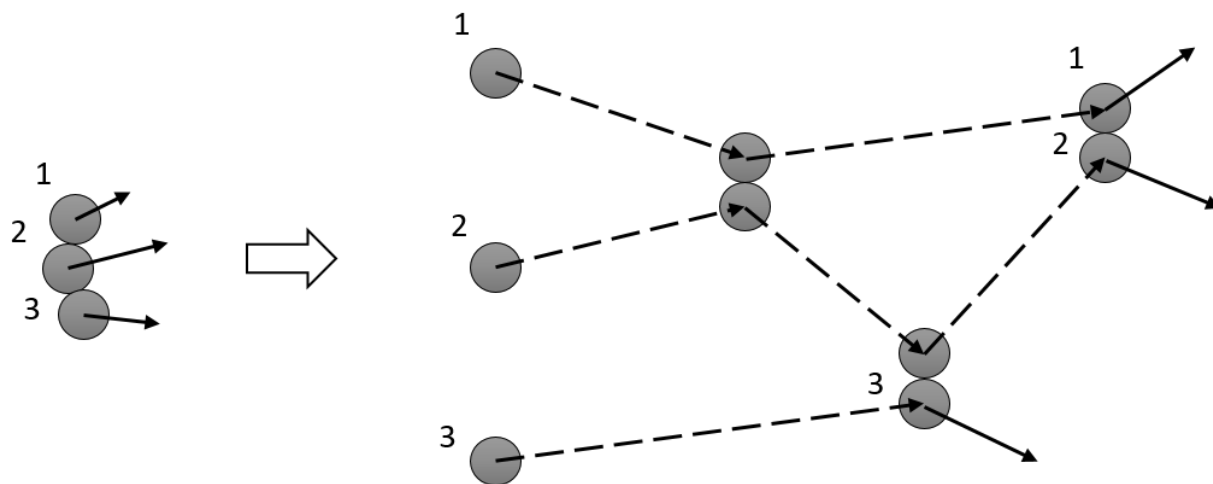
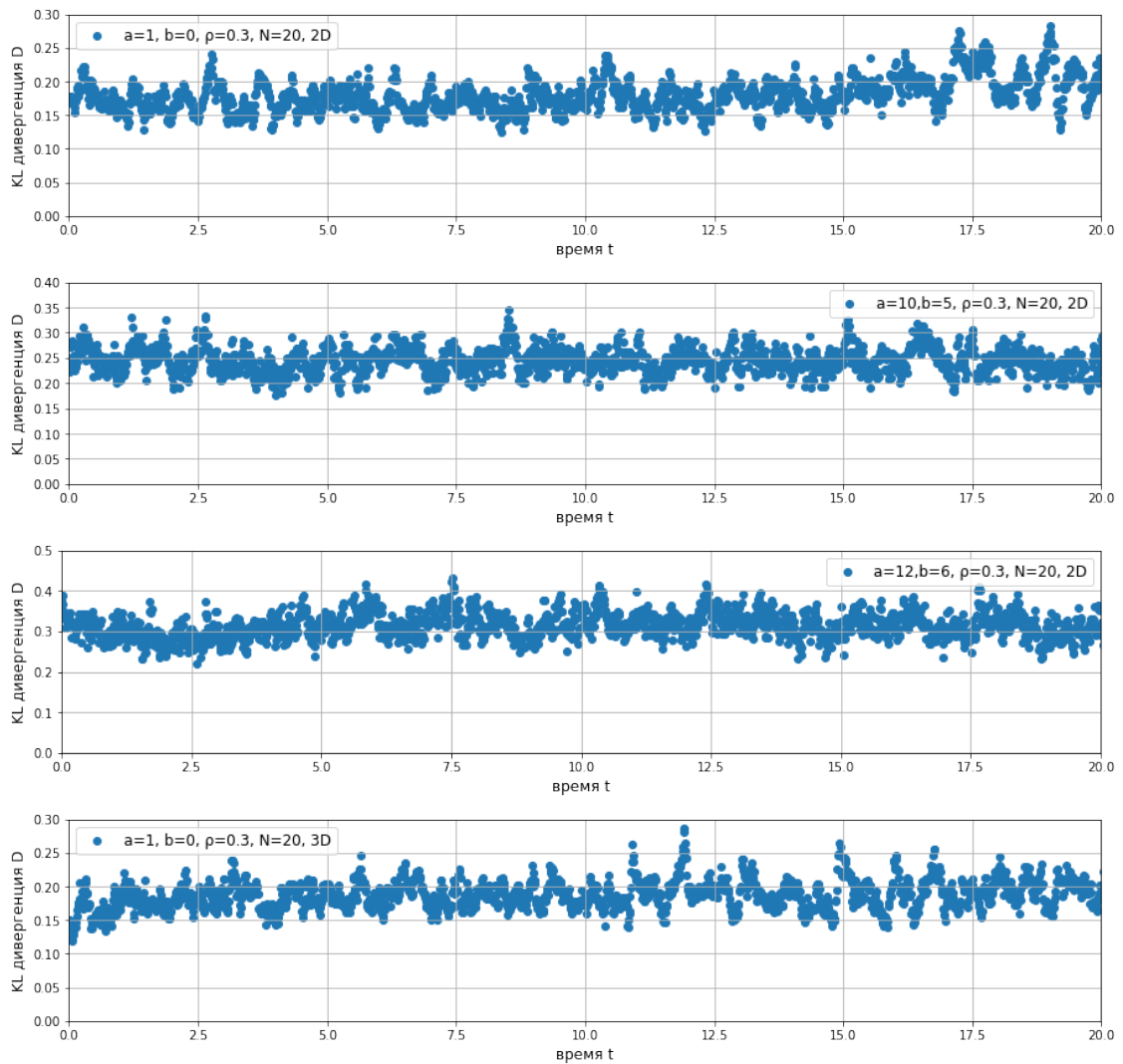


Рис. 4.1: Модель тройного столкновений молекул

В свою очередь, подробности реализации бинарных столкновений описано выше (см. 2.3)

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе компьютерного моделирования были получены графики зависимости KL-дивергенции как функции времени для систем со слабым взаимодействием при одинаковых плотностях систем $\rho = 0.3$. Результаты были усреднены по 20 экспериментам.



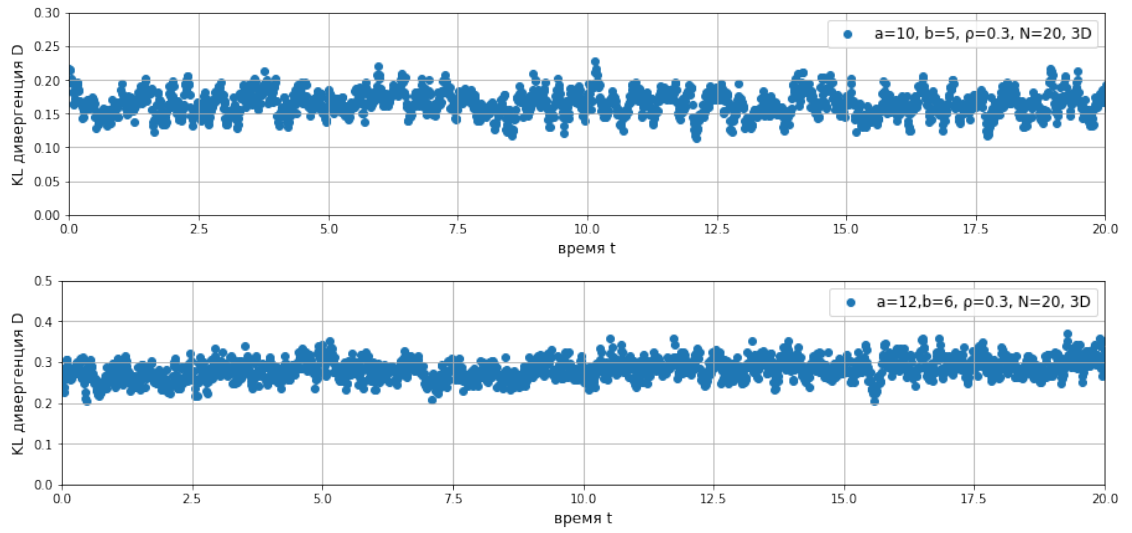
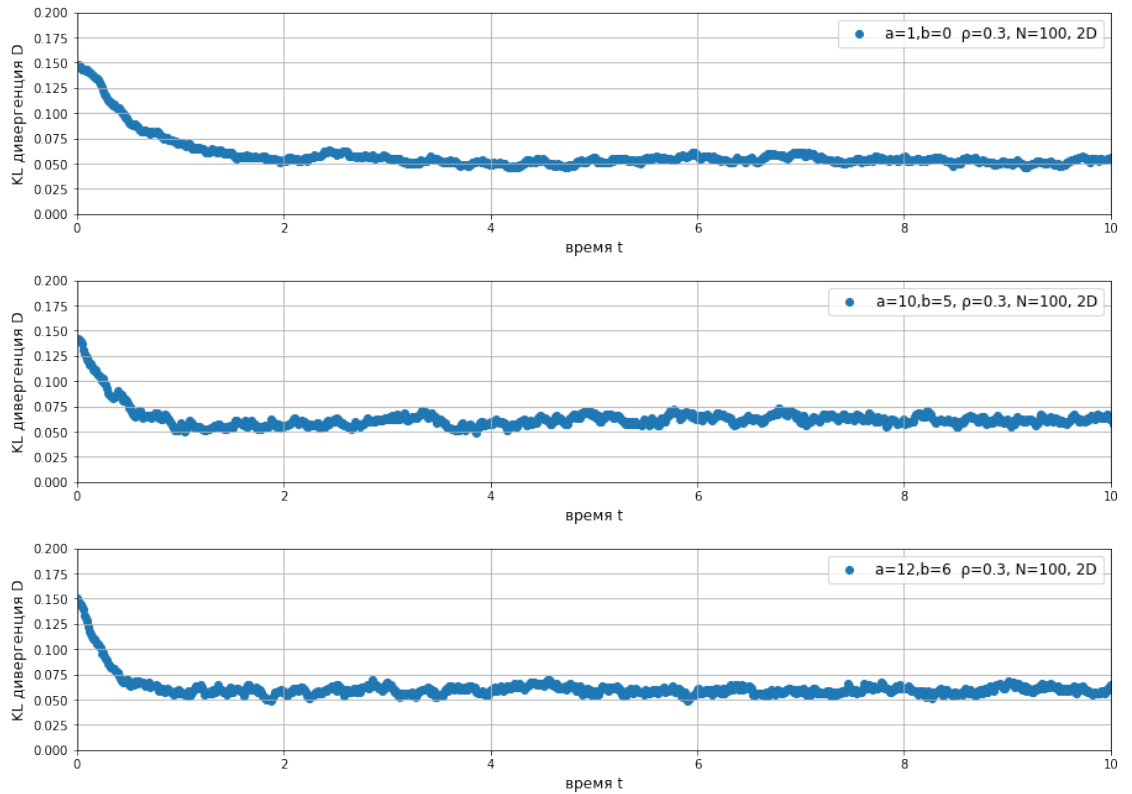


Рис. 4.2: графики KL-дивергенции как функции времени для системы слабо взаимодействующего газа в двухмерном и трехмерном случаях для 20 частиц.

Как видно из графиков, расстояние Кальбака-Лейблера для систем 20 частиц сильно флуктуирует около своего значения в начальный момент времени, в который скорости распределены равномерно. Следовательно, термодинамическое равновесие в таких не достигается.



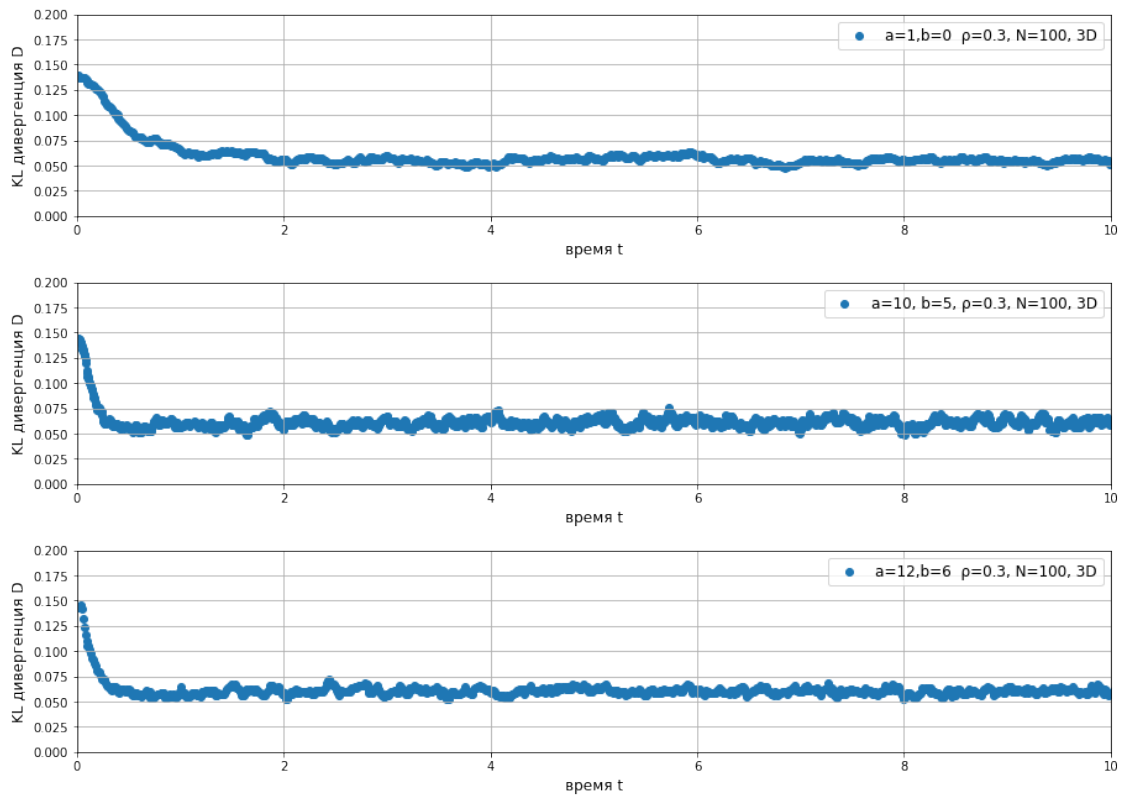
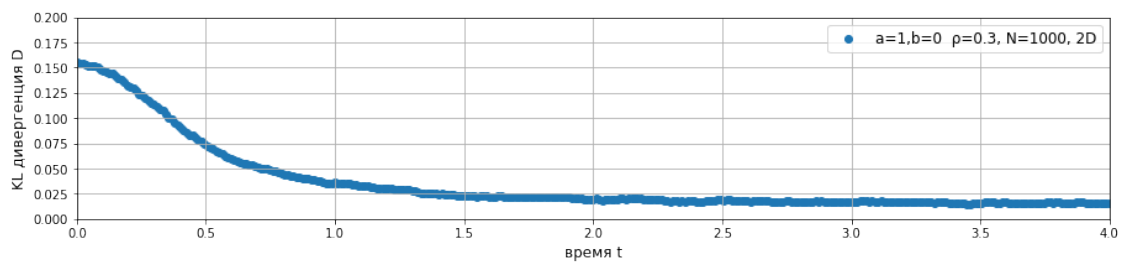


Рис. 4.3: графики KL-дивергенции как функции времени для системы слабо взаимодействующего газа в двухмерном и трехмерном случаях для 100 частиц.

В начальный момент времени расстояние Кульбака-Лейблера для всех систем убывает, а потом выходит на насыщение. Следовательно, системы 100 частиц со слабым взаимодействием уже начинают проявлять свойства термодинамических систем. При этом, еще присутствуют видимые флуктуации KL коэффициента.

Рассмотрим систему 1000 частиц с аналогичным типом взаимодействия.



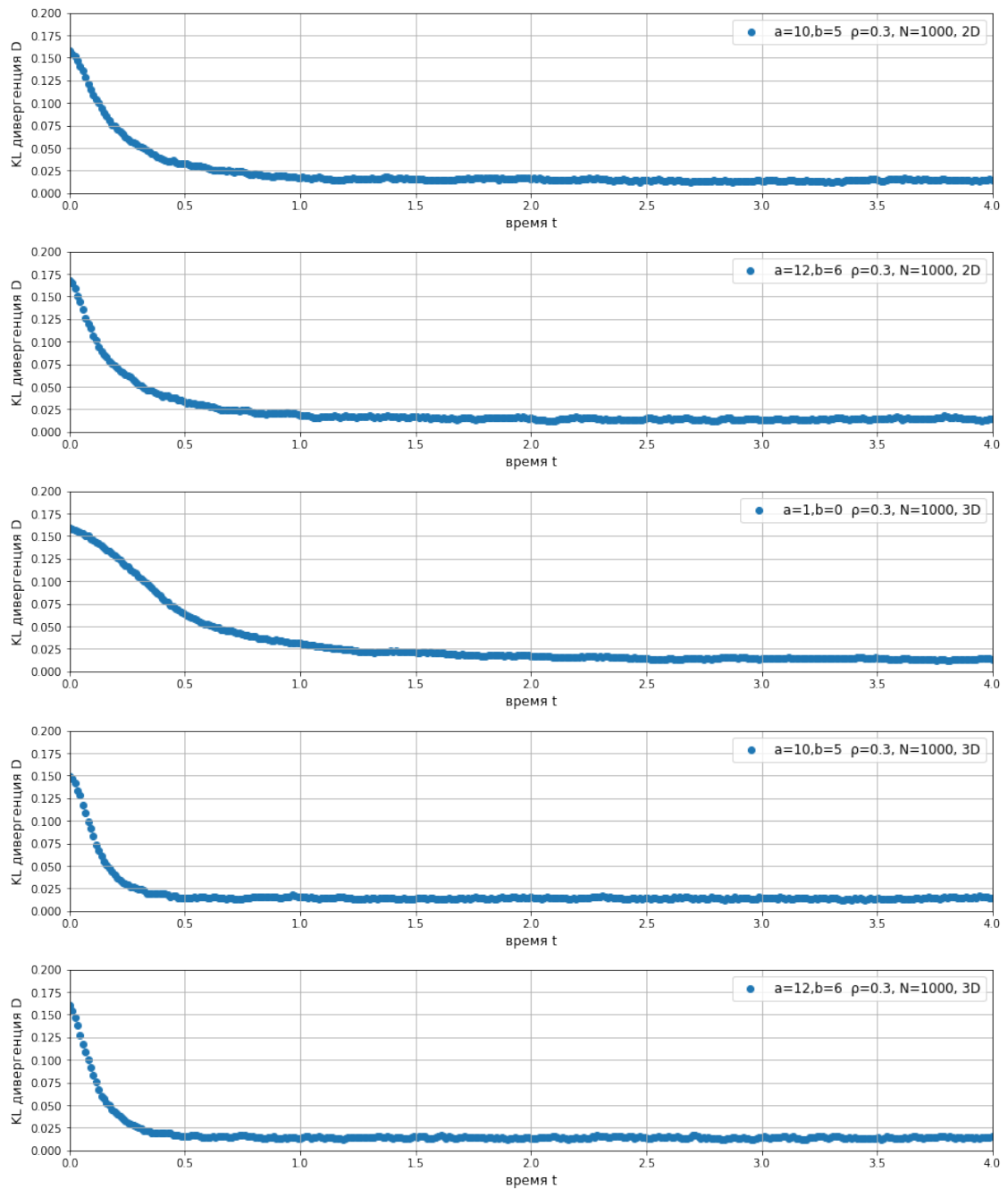


Рис. 4.4: графики KL-дивергенции как функции времени для системы слабо взаимодействующего газа в двухмерном и трехмерном случаях для 1000 частиц.

Из анализа графиков следует, что система 1000 слабо взаимодействующих частиц также достигает термодинамического равновесия. Флуктуации KL коэффициента значительно меньше, чем у систем 100 частиц. Оценочные значения времени релаксации систем 100 и 1000 частиц имеют значения одного порядка.

Для системы гранулированного газа без учета тройных соударений были получены следующие графики расстояния Кульбака-Лейблера как функции времени и количества столкновений для 20, 100 и 1000 частиц в двухмерных и трехмерных случаях при различных значениях коэффициента релаксации.

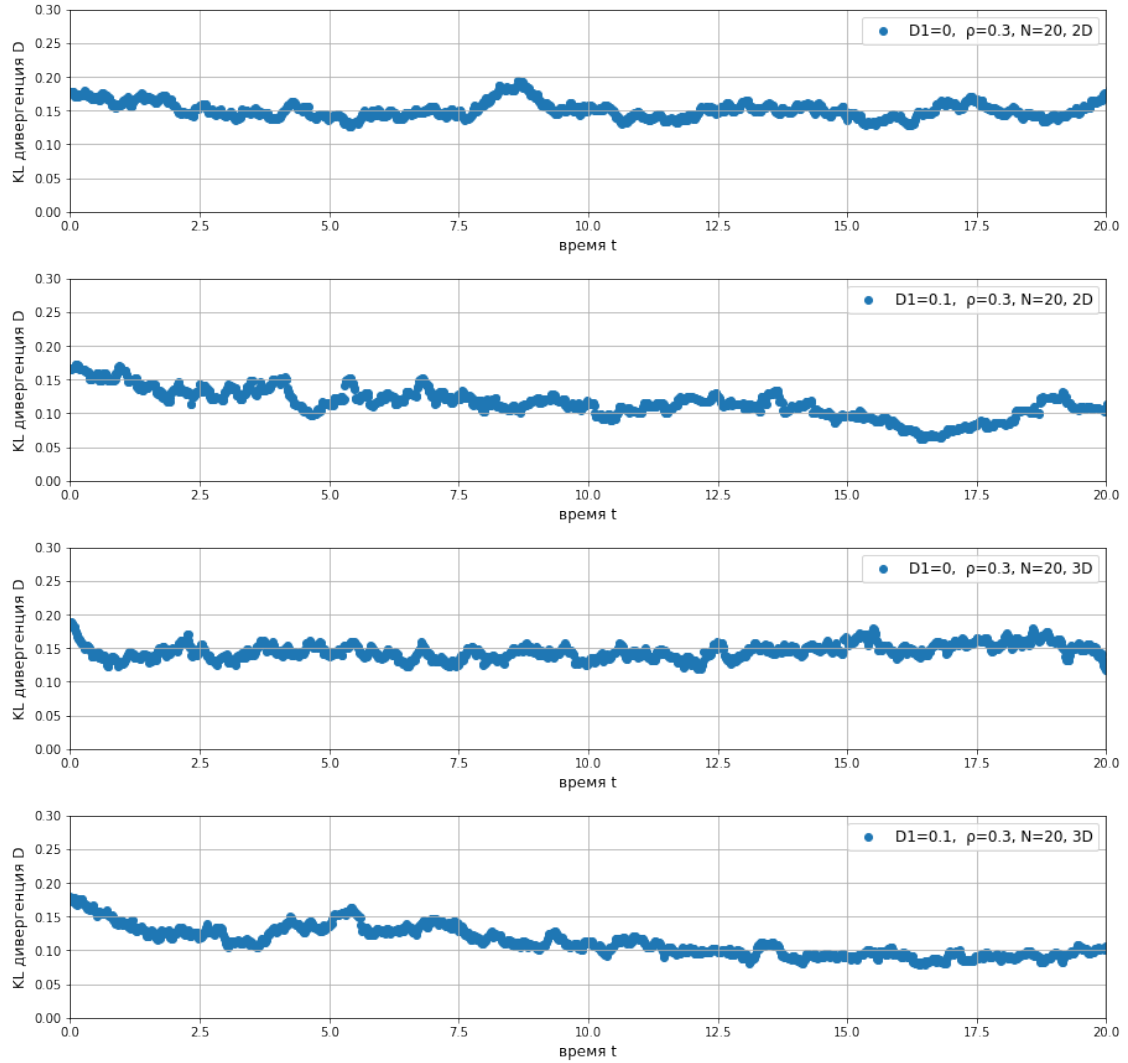


Рис. 4.5: графики KL-дивергенции как функции времени для системы гранулированного газа в двухмерном и трехмерном случаях для 20 частиц.

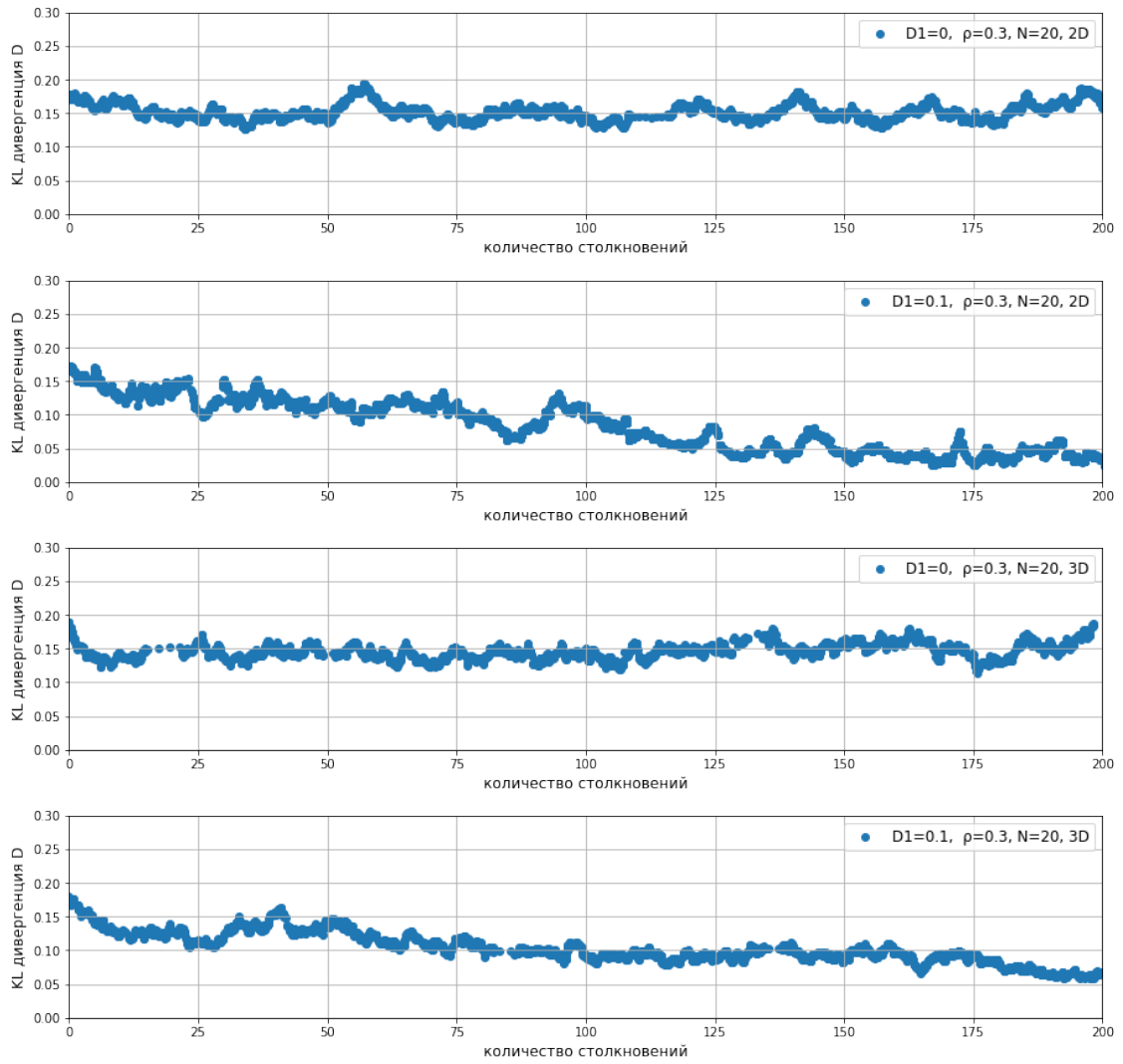


Рис. 4.6: графики KL-дивергенции как функции количества столкновений для системы гранулированного газа в двухмерном и трехмерном случаях для 20 частиц.

При отсутствии диссипации значение KL флуктуирует около своего значения в начальный момент времени, термодинамическое равновесие в системе не достигается. Аналогичный результат был получен и для системы со слабым взаимодействием.

Уменьшение значения KL для диссипирующих систем можно объяснить убыванием импульса в системах и как следствие стягиванием значения всех скоростей к нулю. Дисперсия и ширина распределения Максвелла также убывает за счет уменьшения кинетической энергии при неупругих столкновениях. По-этому, с течением времени суммирование при подсчете $D(t)$ будет происходить по меньшему числу разбиений i , и

как следствие $D(t)$ будет иметь убывающий характер. Спустя некоторый промежуток времени i будет равно 1, и дисперсионное соотношение станет равным 0.

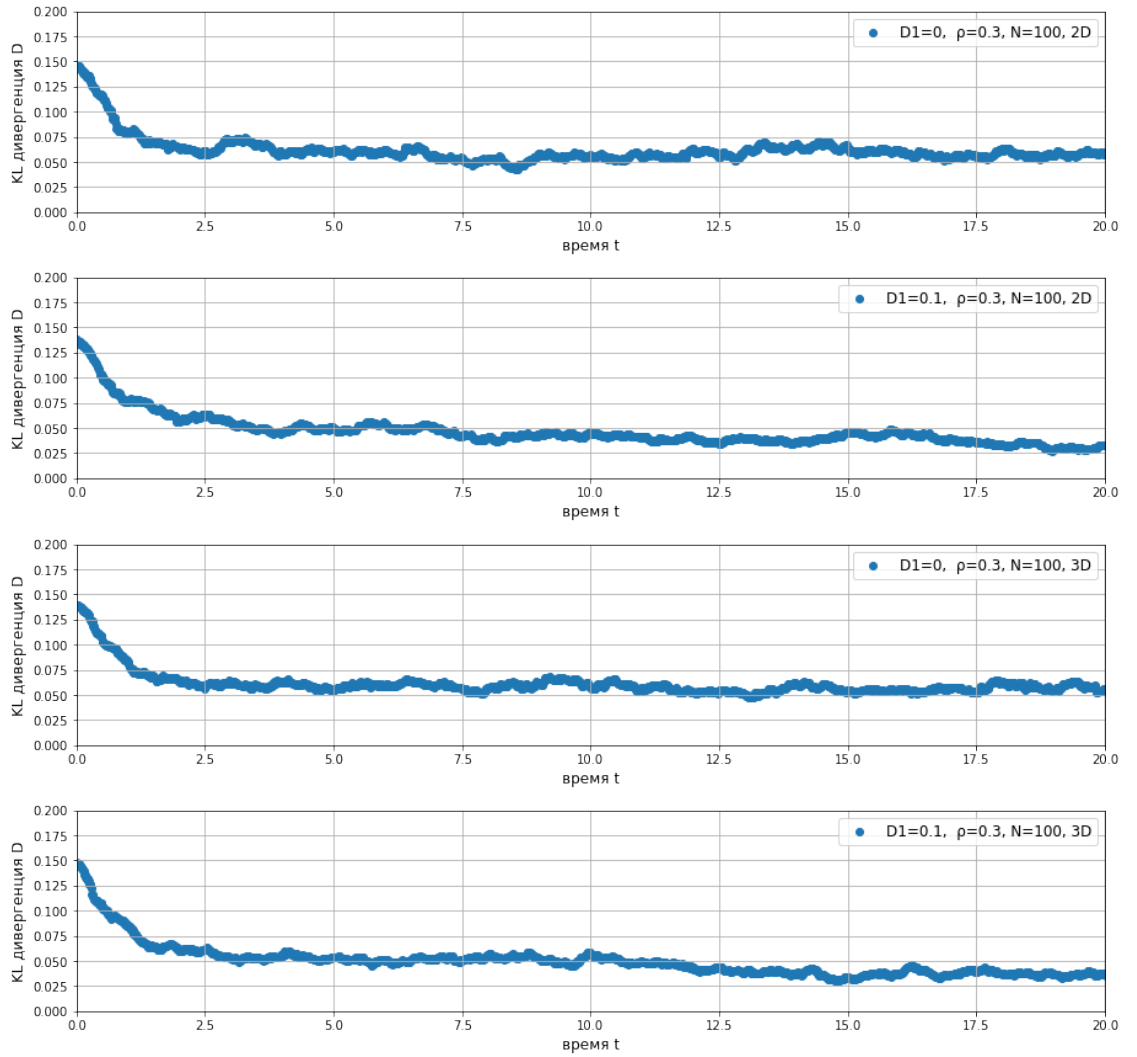


Рис. 4.7: графики KL-дивергенции как функции времени для системы гранулированного газа в двухмерном и трехмерном случаях для 100 частиц.

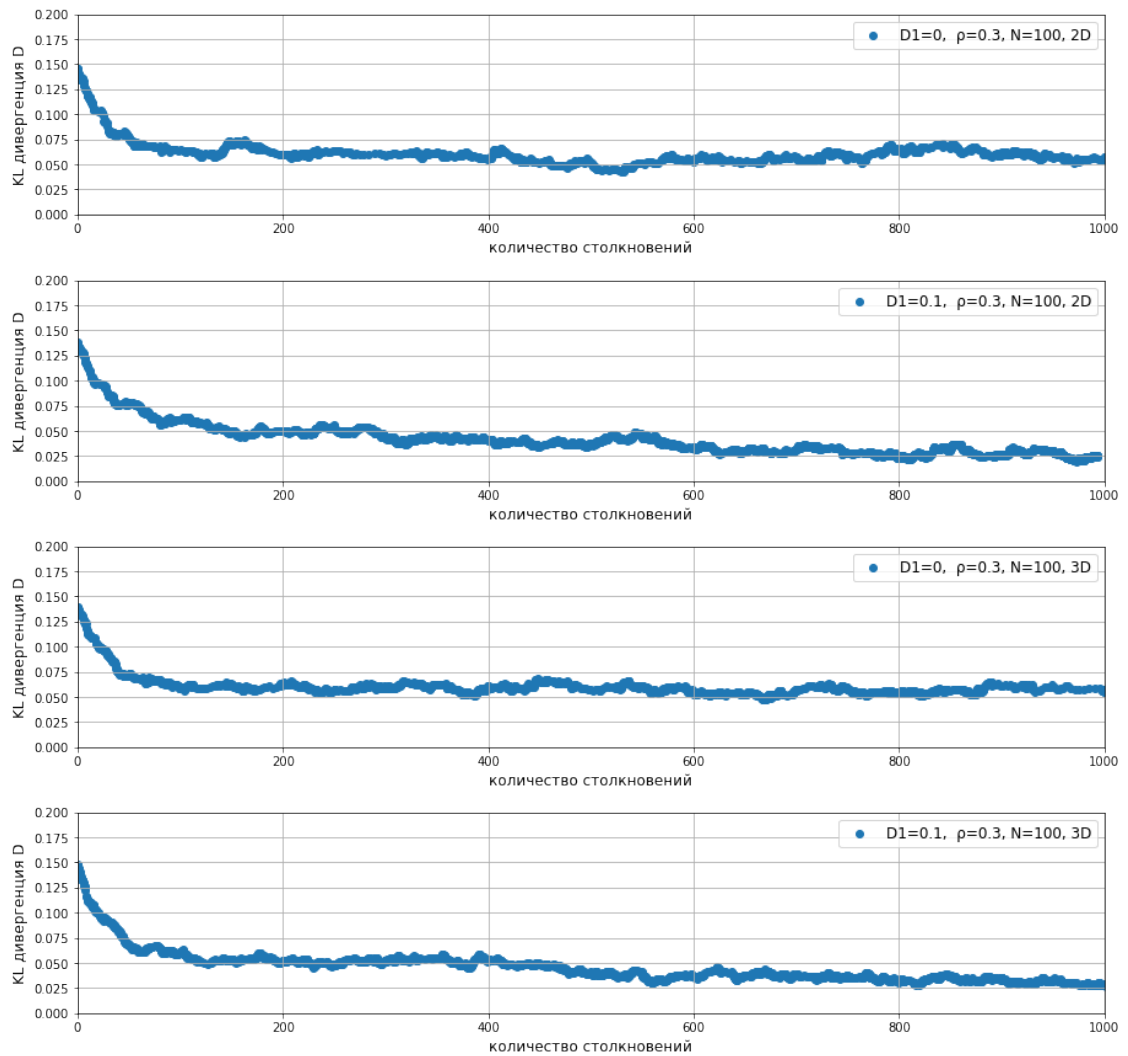


Рис. 4.8: графики KL-дивергенции как функции количества столкновений для системы гранулированного газа в двухмерном и трехмерном случаях для 100 частиц.

Здесь видна аналогичная динамика, как и модели слабо взаимодействующего газа. В начальный момент времени расстояние Кульбака—Лейблера для всех систем убывает, а потом выходит на насыщение. При этом заметно влияние диссипации на систему, как результат убывания функции после ее выхода на насыщение.

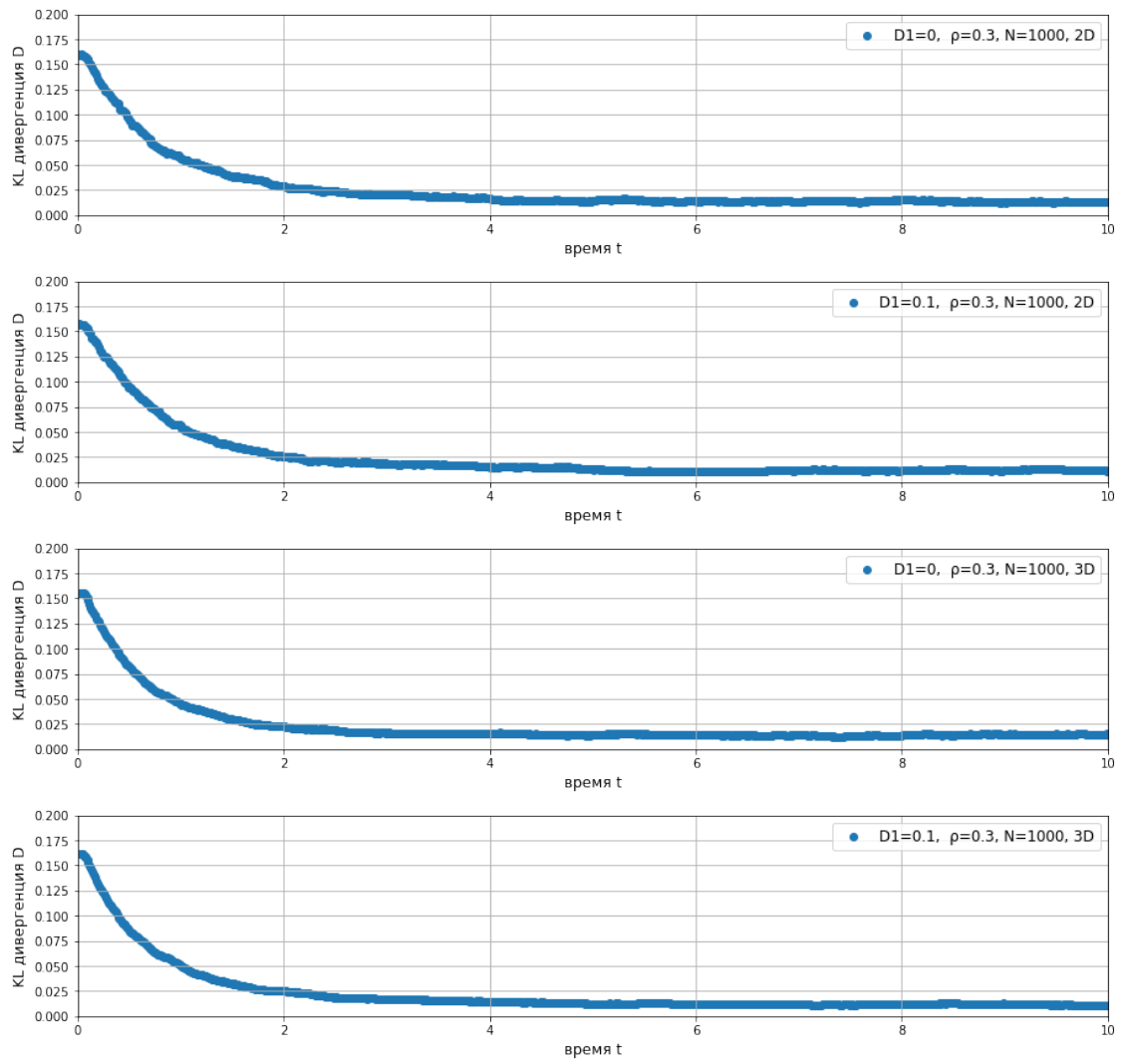
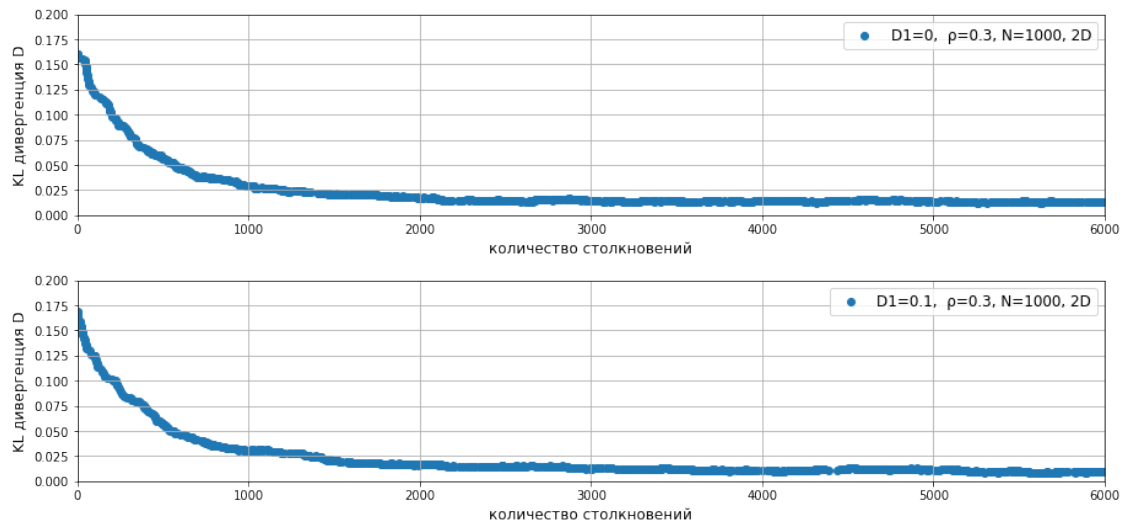


Рис. 4.9: графики KL-дивергенции как функции времени для системы гранулированного газа в двухмерном и трехмерном случаях для 1000 частиц.



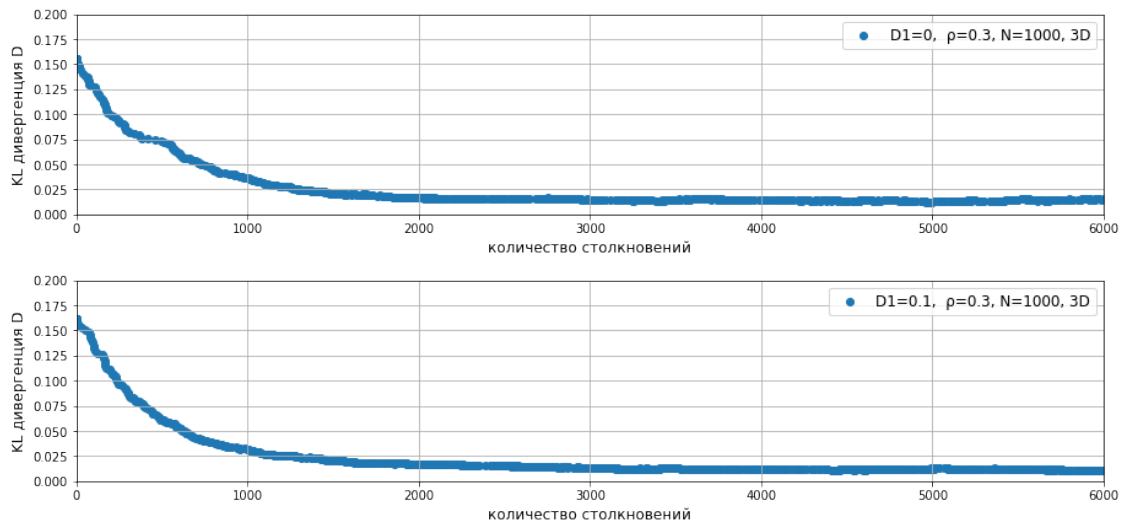


Рис. 4.10: графики KL-дивергенции как функции количества столкновений для системы гранулированного газа в двухмерном и трехмерном случаях для 1000 частиц.

Системы 100 и 1000 частиц релаксируют примерно за одно и то же время при различных размерностях системы. Следовательно, время установления термодинамического равновесия зависит от плотности системы. Причем, оценочное количество столкновений, которое происходит до выхода расстояния Кульбака-Лейблера на насыщение равно 100 и 2000 соответственно. То есть, проходит около порядка частиц столкновений.

Для системы $a = 12, b = 6, \rho = 0.3, N = 1000$, в начальный момент времени скорости которой были распределены по Максвеллу, с течением времени не происходило резкого заметного изменения расстояния Кульбака-Лейблера. Относительная энтропия незначительно флуктуировала около своего изначального положения. То есть, нарушения справедливости H-теоремы не наблюдалось.

KL-дивергенция систем, в которых учитываются тройные столкновения, ведет себя аналогично системам без их учета. Стоит упомянуть, количество тройных столкновений, даже при генерации сильно плотных систем $\rho \approx 10^{32} \text{ particle/m}^3$ ($\rho \approx 10^{28} \text{ particle/m}^3$ - для воды) составляет небольшую, около $\approx 3\%$, от количества всех столкновений в системе.

ВЫВОДЫ

Системы 20 частиц и меньше в двухмерном и трехмерном случае не достигают термодинамического равновесия.

Системы 100 и более частиц достигают термодинамического равновесия. Время релаксации не зависит от размерности системы и обратно пропорционально плотности системы. Оценочные числа соударений необходимое для установления термодинамического равновесия имеют значения одного порядка с количеством частиц в системе.

Н-теорема справедлива для систем, в которых учитывается тройные столкновения. Тройные столкновения составляют небольшую часть от числа всех соударений в системе, при $\rho \approx 10^{32} \text{ particle}/m^3$ их доля составляет $\approx 3\%$.

При рассмотрении диссипирующих систем расстояние Кульбака-Лейблера убывает за счет уменьшения импульсов системы даже при установлении термодинамического равновесия. Термодинамическое равновесие не является гарантией выхода на насыщение расстояния Кульбака-Лейблера и Н-функции. Поэтому, при наличии диссипативных сил, необходимо оценивать их влияние на затухание системы.

При генерации систем с начальными скоростями распределенными по Максвеллу расстояние Кульбака-Лейблера с течением времени флуктуирует около своего изначального значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе моделирования методом молекулярной динамики было рассмотрено поведение систем малого числа частиц. Исследована динамика релаксации систем к термодинамическому равновесию для слабо взаимодействующего и гранулированного газа. Оценилось характерное время релаксации, число соударений необходимое для наступления равновесия и влияние размерности на эти параметры. Была произведена оценка влияния наличия затухания и учета тройных столкновений на справедливость H-теоремы Больцмана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика // М.: Едиториал УРСС. – 2002. – Т. 70.
2. Gross D. H. E. Microcanonical thermodynamics: phase transitions in "small" systems. – World Scientific, 2001.
3. Hairer E., Lubich C., Wanner G. Geometric numerical integration illustrated by the Störmer–Verlet method // Acta numerica. – 2003. – Т. 12. – С. 399-450.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. – Наука, 1965. – С. 204.
5. Brilliantov N. V., Pöschel T. Kinetic theory of granular gases. – Oxford University Press on Demand, 2004.
6. Gerl F., Zippelius A. Coefficient of restitution for elastic disks // Physical Review E. – 1999. – Т. 59. – №. 2. – С. 2361.
7. Ramírez R. et al. Coefficient of restitution of colliding viscoelastic spheres // Physical review E. – 1999. – Т. 60. – №. 4. – С. 4465.
8. Brilliantov N. V., Pöschel T. Velocity distribution in granular gases of viscoelastic particles // Physical Review E. – 2000. – Т. 61. – №. 5. – С. 5573.
9. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. – Elsevier, 2001. – Т. 1.

10. Peterson L. E. K-nearest neighbor //Scholarpedia. – 2009. – Т. 4. – №. 2. – С. 1883.
11. De Soria M. I. G. et al. Towards an H-theorem for granular gases //Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. – 2015. – Т. 2015. – №. 11. – С. P11009.
12. Thomas M., Joy A. T. Elements of information theory. – Wiley-Interscience, 2006.
13. Verlet L. Computer"experiments"on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules //Physical review. – 1967. – Т. 159. – №. 1. – С. 98.
14. Bird G. A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows //Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. – 1994.
15. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. – 1979.