

УДК 539.193

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РАСПАДА КЛАСТЕРА ИЗ ТРЕХ ЧАСТИЦ

О. А. Чичигина

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Проведено компьютерное моделирование самопроизвольного распада кластера из трех одинаковых атомов или молекул, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда–Джонса. Получено среднее время жизни кластера и кривые распада при значениях энергии, больших максимальной энергии стабильного кластера, но близких к этому значению. Показано практическое совпадение численных результатов с результатами аналитического расчета, полученными ранее на основе динамической теории.

1. Введение

В работе [1] для теоретического расчета среднего времени, протекающего до момента распада кластеров или сложных молекул, предложен чисто динамический метод. Там же аргументирована неприменимость диффузионной марковской теории достижения границ (см., напр., [2–4]) для решения данной задачи в случае малого числа частиц, образующих кластер или молекулу. В динамическом методе для вычисления среднего времени жизни t_{av} используется тот факт, что из-за неустойчивости движения взаимодействующих частиц (в случае, когда их три или больше) в системе возникает

динамический хаос, т.е. процесс является флуктуационным вследствие самостохастизации. При достаточно большом времени жизни кластера или молекулы динамический хаос обеспечивает относительно быстрое установление квазистационарного распределения вероятностей в фазовом пространстве системы, которое поддерживается в процессе медленного распада. При этом наличием квазистационарного распределения объясняется близость характера распада к экспоненциальному. Идея динамической самостохастизации была высказана и развита в работах Крылова [5] и более поздних работах других авторов.

В работе [1] в качестве примера рассмотрен процесс распада системы, являющейся метастабильным вариантом бильярда Синая (см., напр., [6]). В настоящей работе будет исследована более сложная и реалистичная модель метастабильной системы, а именно кластер из трех одинаковых частиц, взаимодействующих по закону Леннарда – Джонса $\Phi(r) = 4\epsilon[(r/\sigma)^{-12} - (r/\sigma)^{-6}]$ [7]. Для этой модели приближенная теоретическая формула, определяющая время жизни на основе динамической теории, найдена в работе [8]. В случае потенциала взаимодействия Леннарда–Джонса система является стабильной при $E \leq -\epsilon$, где $-\epsilon$ — значение потенциальной энергии $\Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|) + \Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3|) + \Phi(|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3|)$ в наименьшей точке потенциального барьера, который нужно преодолеть частице, чтобы произошел распад кластера, а — энергия состояния. Мы будем предполагать, что $E > -\epsilon$ (т.е. распад возможен), но

$$\frac{E + \epsilon}{\epsilon} \ll 1. \quad (1)$$

При этих условиях время жизни t_{av} кластера достаточно велико и тем самым обеспечено условие применимости теории работ [1, 8], т.е. среднее время до выхода частицы из потенциальной ямы (до распада кластера) много больше, чем время хаотизации или самостохастизации t_{st} :

$$t_{av} \gg t_{st}. \quad (2)$$

Моделирование движения частиц до выхода одной из них, т.е. до распада кластера, позволяет построить эмпирическую кривую распада, показывающую зависимость доли еще не распавшихся кластеров от времени, и найти среднее время распада путем усреднения по большому числу испытаний.

2. Моделирование движения частиц и выбор начальных значений динамических переменных

Трехмерное движение N частиц описывается траекторией в $6N$ -мерном фазовом пространстве. В нашем случае, когда $N = 3$, имеем 18 переменных. Шесть динамических переменных, описывающих движение центра тяжести, можно исключить, потому что это движение тривиально. Координату и скорость третьей частицы можно выразить через переменные первых двух частиц, используя условия неподвижности центра масс. Будем иметь, скажем, $q_{x3} = -q_{x1} - q_{x2}$ и т.п. Если учесть также закон сохранения энергии, получаем, что система имеет 11 независимых переменных. Движение частиц описывается уравнениями Гамильтона с потенциалами взаимодействия Леннарда–Джонса. В данном компьютерном эксперименте координаты первой и второй частиц $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ и их скорости $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ определяются уравнениями одинакового вида, например

$$\frac{\partial q_{x1}}{\partial t} = v_{x1}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial v_{x1}}{\partial t} = A_{12}(q_{x1} - q_{x2}) + A_{13}(q_{x1} - q_{x3}), \quad (4)$$

где $A_{ij} = 24\epsilon\sigma^{-2}m^{-1}[2(\sigma/r_{ij})^{14} - (\sigma/r_{ij})^8]$ и $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$ — расстояние между частицами. При этом удобно перейти к безразмерному времени $\tau = t/t_{char}$, $t_{char} = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Размер шага $\Delta\tau$ дискретизации последнего будет обсуждаться в разделе 4.

Движение системы происходит по гиперповерхности в фазовом пространстве, соответствующей фиксированной начальной энергии системы E . Однако вычисление одной компоненты скорости какой-либо из частиц при использовании закона сохранения энергии оказывается в компьютерном эксперименте неудобным, поскольку при значениях этой компоненты, близких к нулю, возникают большие погрешности. Поэтому закон сохранения энергии в явном виде использовать нецелесообразно. Вместо этого можно исследовать движение в 12-мерном пространстве, уменьшая отклонение энергии $\tilde{E} = T(\mathbf{v}) + U(\mathbf{q})$ от E многократным проецированием изображающей точки на гиперповерхность постоянной энергии E (это отклонение появляется в результате ошибок дискретизации). Проецирование точки траектории на указанную гиперповерхность можно осуществить при помощи поправки λ . Она добавляется к той компоненте скорости, которая максимальна по абсолютной величине. Данную поправку можно найти из уравнения

$$T(v_1, \dots, v_{k-1}, v_{max} + \lambda, v_{k+1}, \dots, v_6) + U(\mathbf{q}) = E,$$

где $T(\mathbf{v})$ и $U(\mathbf{q}) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ — кинетическая и потенциальная энергии системы, $\mathbf{v} = (v_1, \dots, v_6) = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$. Когда отклонение мало, величина λ является малым параметром, и в линейном по λ приближении имеем

$$\frac{\partial T(\mathbf{v})}{\partial v_{max}} \lambda = E_0 - T(\mathbf{v}) - U(\mathbf{q}),$$

причем $|v_{max}| = \max(|v_1|, \dots, |v_6|)$. Этим уравнением мы и пользуемся для определения λ .

Начальные значения динамических переменных при заданной энергии E системы выбираются в некоторой 11-мерной области фазового пространства случайным образом, причем распределение вероятностей по этой области является равномерным. Эта область определяется, скажем, такими неравенствами:

$$0 \leq q_{x1}, q_{y1}, q_{z1}, q_{z2} \leq 0, 1\sigma,$$

$$-0, 65\sigma \leq q_{x2} \leq -0, 55\sigma,$$

$$1, 24\sigma \leq q_{y2} \leq 1, 34\sigma,$$

$$0 \leq v_{x1}, v_{z1}, v_{x2}, v_{y2}, v_{z2} \leq 0, 1\sqrt{\epsilon/m}. \quad (5)$$

Указанная область много меньше области фазового пространства, в которой происходит движение частиц до выхода одной из них. Наличие перемешивания в системе приводит через промежуток времени τ_{st} к «забыванию» начального распределения вероятностей и установлению квазистационарного распределения.

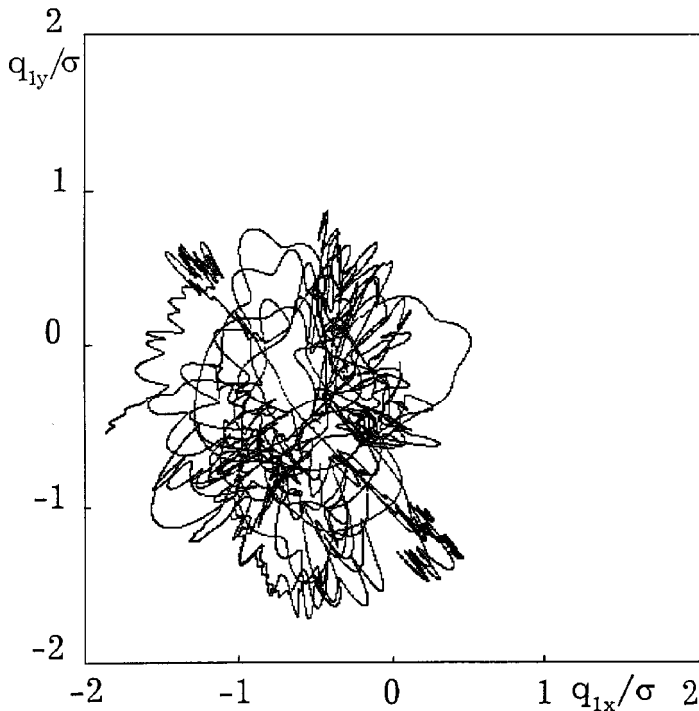


Рис. 1. Проекция траектории первой частицы

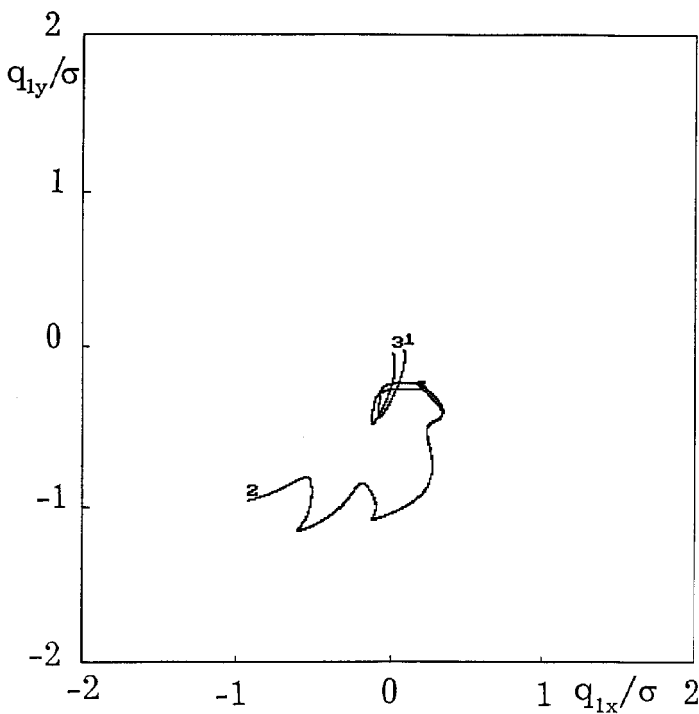


Рис. 2. Проверка обратимости движения на небольших временах

3. Иллюстрация хаотичности движения одной частицы из трех

Как уже указывалось, поведение системы является хаотическим вследствие неустойчивости решения уравнений типа (3), (4). На рис. 1 показана проекция типичной траектории одной частицы A на плоскость $X_1 Y_1$. Длина сторон квадрата равна 4 в безразмерных

переменных $X_1 = q_1/\sigma$ и $Y_1 = q_{y1}/\sigma$, где σ — параметр потенциала Леннарда–Джонса. Область начальных значений координаты данной частицы находится вблизи центра квадрата. Вид траектории качественно иллюстрирует хаотический характер движения частицы до выхода из потенциальной ямы. Однако на небольших временах движение является обратимым. Это иллюстрирует рис. 2, где показана траектория движения из начальной точки 1 в точку 2 в течение безразмерного времени $t = 6t_{\text{char}}$, здесь $t_{\text{char}} = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ — характерное время системы. После достижения точки 2 произведено изменение знака скоростей, что соответствует обращению времени. Это привело к тому, что через то же самое время система достигла точки 3. Расстояние от точки 1 до точки 3 показывает степень необратимости, вызванной шумами дискретизации в сочетании с динамической неустойчивостью. Время $6t_{\text{char}}$ сопоставимо с временем стохастизации. Это влияние шумов не вносит ощутимых искажений в динамику частиц. Кроме того, следует учесть, что для вычисления t_{av} мы будем проводить усреднение по ансамблю, и это позволит получить результат, практически не зависящий от искажений, вносимых дискретизацией.

4. Среднее время жизни кластера

Кинетическая энергия каждой из частиц изменяется вследствие их движения в потенциальной яме. Возможно накопление частицей энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера (если $E > -\epsilon$). Выход одной из частиц за пределы области взаимодействия с другими частицами, т.е. распад кластера, происходит, когда начинает выполняться неравенство $r_{\text{max}} \gg \sigma$, где $r_{\text{max}} = \max(r_{12}, r_{13}, r_{23})$, $r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$. Удобно ввести некоторый условный радиус r_0 области связанных состояний, удовлетворяющий неравенству $r_0 \gg \sigma$, и определить момент выхода формулой $r_{\text{max}} = r_0$. Можно положить $r_0 = l\sigma$, где $l \gg 1$, скажем, $l = 20$.

Многokrратно повторяя эксперимент с заданной энергией и разными начальными условиями, взятыми из области (3), будем каждый раз измерять время выхода частиц. Проводя усреднение, получим эмпирическое среднее время распада кластера t_{av} , зависящее от энергии E , значение которой должно удовлетворять условию (1), т.е. не слишком превышать $-\epsilon$. Как уже указывалось, это необходимо для обеспечения пригодности теоретической формулы из работы [8]. С другой стороны, величина $E + \epsilon$ не может быть очень малой, так как иначе влияние шумов дискретизации будет очень большим вследствие большого времени жизни кластера. Размер шага $\Delta\tau$ при численном решении динамических уравнений (3), (4) должен быть достаточно мал для обеспечения точности решения. Но при уменьшении величины шага увеличивается число шагов до выхода частицы из кластера. Это приводит к возрастанию ошибки, вызванной дискретизацией. Таким образом, параметры целесообразно подбирать так, чтобы уменьшить погрешности компьютерного эксперимента. Мы

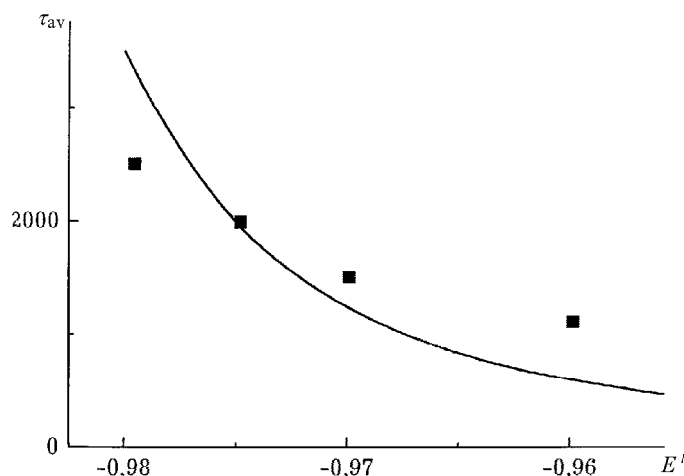


Рис. 3. Теоретические и экспериментальные значения времени жизни кластера при различных энергиях

берем значение $\Delta\tau$ зависящим от $(E + \epsilon)/\epsilon$ (при этом $0,001 \leq \Delta\tau \leq 0,005$).

На рис. 3 представлено относительное среднее время жизни кластера $\tau_{av} = t_{av}/t_{char}$, найденное в результате эксперимента (отдельные точки) в зависимости от энергии $E' = E/\epsilon$. Напомним, что $t_{char} = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Полученные значения сравниваются с теоретическими значениями среднего времени жизни $\tau_{av} = (at_{char})^{-1}$ (линия на рис. 3), где постоянная распада a вычислена по формулам работы [8]. Некоторое расхождение результатов данной работы с теоретическими вызывается, по-видимому, ошибкой дискретизации и приближенным характером теории.

5. Распределение по временам жизни. Построение кривой распада

Пусть N — число повторений численного эксперимента. Начальные значения в каждом из них выбираются согласно неравенствам (5). Будем интересоваться количеством кластеров $N(\tau)$, не распавшихся после истечения времени τ . Зависимость $N(\tau)/N$ называем кривой распада. Согласно марковской теории достижения границ эта зависимость является экспоненциальной:

$$N(\tau)/N = e^{-\tau/\tau_{av}}$$

В динамической теории [1, 8] зависимость $N(\tau)/N$ близка к экспоненте только при достаточно большом времени жизни кластера.

Эмпирическая зависимость $N(\tau)/N$ находится с помощью численного эксперимента. Для этого при многократном моделировании распада кластера запоминается время жизни τ_n для каждого эксперимента (здесь $1 \leq n \leq N$). Функция $N(\tau)/N = N^{-1} \sum_{i=1}^N \eta(\tau_i - \tau)$ находится по рекуррентной формуле $f_{n+1}(\tau) = f_n(\tau) + \eta(\tau_{n+1} - \tau)/N$ при $f_0(\tau) = 0$, что в итоге дает $f_N(\tau) = N(\tau)/N$. Здесь $f_n(t) = N^{-1} \sum_{i=1}^n \eta(\tau_i - \tau)$, $\eta(t) = (1 +$

$\text{sign } t)/2$. Эмпирическая функция распределения $N(\tau)/N$ представлена на рис. 4 (кривая 1) при $E/\epsilon = -0,97$, $N = 100$. Для сравнения там же приведена экспоненциальная зависимость (кривая 2), рассчитанная для среднего эмпирического времени жизни. Аналогичная пара кривых (3, 4) приведена и для $E/\epsilon = -0,98$, $N = 100$.

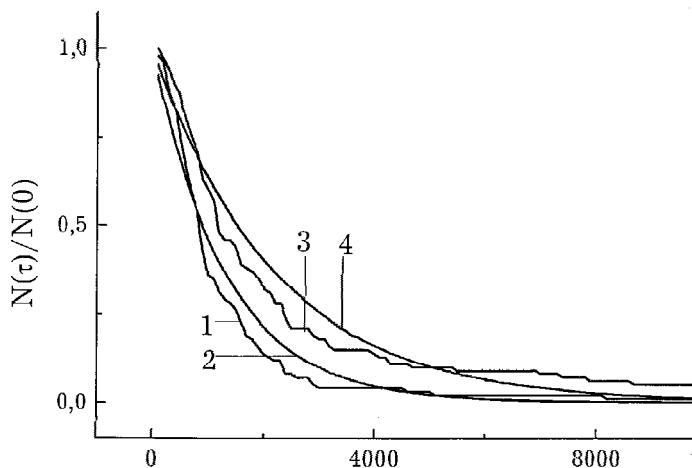


Рис. 4. Эмпирические кривые распада и соответствующие им экспоненциальные зависимости

Расхождение кривых, соответствующих одному и тому же значению энергии E , можно объяснить тем, что в системе не сразу устанавливается квазистационарное распределение. Естественно ожидать, что это расхождение уменьшается с уменьшением отношения $(E + \epsilon)/\epsilon$ и соответственно с увеличением времени жизни. Однако уменьшать $(E + \epsilon)/\epsilon$ в компьютерном эксперименте нецелесообразно, чтобы не увеличивать шумы квантования, которые накапливаются с увеличением времени жизни.

В заключение автор считает своим долгом сообщить, что данная задача была предложена Р.Л. Стратоновичем. Автор также выражает признательность Б.А. Гришанину за обсуждение затронутых вопросов и ряд замечаний.

Литература

1. Стратонович Р.Л. // ЖЭТФ. 1995. **108**, №4(10). С. 1328.
2. Понтрягин А., Андронов А., Витт А. // ЖЭТФ. 1933. **3**. С. 165.
3. Kramers H.A. // Physica. 1940. **7**. P. 284.
4. Стратонович Р.Л. Избранные вопросы теории флуктуаций в радиофизике. М., 1961. С. 76.
5. Krylov N.S. Works on the Foundation of Statistical Physics. Princeton Univ. Press. Princeton, N.J., 1979.
6. Синай Я.Г. // ДАН СССР. 1963. **153**. С. 1261.
7. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. С. 42.
8. Стратонович Р.Л., Чичигина О.А. // ЖЭТФ. 1996. **110**, №10. С. 1284.

Поступила в редакцию
23.12.96