

referatívni články

Československý časopis pro fyziku [sekce A] 35 (1985), 547—565.

Počítačová simulácia v klasickej štatistickej fyzike

Marián Krajčí, Peter Mrafko

Fyzikálny ústav CEFV SAV, Dúbravská cesta 9, 842 28 Bratislava

05.00, 02.00

Počítačovú fyziku predstavujeme ako metódu skúmania fyzikálnych javov. Počítačová fyzika vychádza z poznatkov teoretickej fyziky, jej výsledky majú kvantitatívny charakter experimentálnych údajov. Úloha počítača ako nástroja fyzikálneho poznávania sa najvýznamnejšie prejavuje pri počítačovej simulácii fyzikálnych systémov. Počítačová simulácia prináša nové dimenzie do riešenia klasickeho mnohočasticového problému. Systém s rádovo sto časticami uzavretými v „krabici“ s periodickými okrajovými podmienkami vykazuje vlastnosti makroskopického systému. Základnými metódami počítačovej simulácie klasických štatistických systémov sú metóda molekulárnej dynamiky (MD) a metóda Monte Carlo. Metóda molekulárnej dynamiky, založená na riešení sústavy Newtonových pohybových rovníc, je mohutným nástrojom štúdia rovnovážnych i nerovnovážnych systémov. Metóda Monte Carlo, založená na teórii Markovových reťazcov, vyniká efektívnosťou pri štúdiu rovnovážnych systémov. Metódami počítačovej simulácie je možné vyšetrovať štruktúrne, termodynamické, transportné i ďalšie vlastnosti klasických štatistických systémov. Výsledky získané počítačovou simuláciou majú neoceniteľný význam pre teoretickú i experimentálnu fyziku.

Computer simulation in classical statistical physics

Computer physics is introduced as a method for investigation of physical phenomena. Computer physics is based on theoretical physics, however, its results are quantitative like those of experimental physics. The role of computer as a tool of physical investigation is manifested mostly in computer simulation of physical systems. Computer simulation provides new dimensions in solving the classical many-particle problem. System of hundreds of particles closed in a box with periodical boundary conditions exhibits properties of a macroscopic system. Basic methods of computer simulation in classical statistical physics are the molecular dynamics method (MD) and the Monte Carlo method (MC). The molecular dynamics method, based on solution of Newtonian motion equations for many-particle system, is a powerful tool for studying equilibrium and nonequilibrium statistical systems. The Monte Carlo method, based on the theory of Markov chains, excels in effectivity in study of equilibrium statistical systems. The methods of computer simulation allow us to investigate structural, thermodynamical, transport and other properties of statistical systems. The results of computer simulation have invaluable importance for theoretical and experimental physics.

Obsah

1. Úvod 548
2. Princípy a metódy počítačovej simulácie v klasickej štatistickej fyzike 550
 - 2.1. Princípy počítačovej simulácie 550
 - 2.1.1. Počet častíc v systéme 551
 - 2.1.2. Periodické okrajové podmienky 551
 - 2.1.3. Počiatočné polohy častíc 552
 - 2.1.4. Medziatómové potenciály 552
 - 2.2. Metódy počítačovej simulácie 554
 - 2.2.1. Metóda molekulárnej dynamiky (MD) 554
 - 2.2.2. Metóda Monte Carlo (MC) 555
 - 2.2.3. Diskusia metód MD a MC a iné metódy 557
3. Počítačová simulácia — metóda štúdia fyzikálnych vlastností štatistických systémov 558
 - 3.1. Štruktúrne vlastnosti 558
 - 3.2. Termodynamické vlastnosti 561
 - 3.3. Transportné vlastnosti 562
4. Záver 563
 - Literatúra 564

1. Úvod

Fyzika sa tradične rozdeľuje na experimentálnu a teoretickú, obe majú spoločný predmet poznávania — fyzikálne javy, ale líšia sa metódami poznávania. Experimentálny fyzik z radu dômyselne navrhnutých experimentov získava kvantitatívnu informáciu o fyzikálnej realite. Túto informáciu interpretuje v rámci istého teoretického modelu. Teoretický fyzik na základe najdôležitejších experimentálnych výsledkov s pomocou mohutného matematického aparátu formuluje fyzikálne teórie a s ich pomocou vysvetľuje známe a predpovedá nové fyzikálne javy a súvislosti medzi nimi. Ak ponecháme bokom niektoré javy mikrosveta, možno povedať, že základné fyzikálne zákony umožňujúce v princípe vysvetliť široký okruh javov mikro- i makrosveta sú známe. Sú to napr. pohybové rovnice klasickej mechaniky, Maxwellove rovnice elektrodynamiky, Schrödingerova rovnica atď. Priama aplikácia týchto zákonov na reálne fyzikálne javy v celej ich zložitosti však vedie k matematickým rovniciam, ktoré nie sú všeobecne riešiteľné. Úlohou teoretického fyzika je vytvárať teoretické modely zachovávajúce podstatné rysy fyzikálnej reality a hľadať aproximatívne, predovšetkým analytické, metódy riešenia týchto modelov s cieľom kvalitatívne i kvantitatívne vysvetliť pozorované fyzikálne javy.

Experiment a teória sa vzájomne podmieňujú a dopĺňujú. V posledných desaťročiach pribudol k týmto dvom základným spôsobom fyzikálneho poznávania ďalší — počítačová fyzika. Počítač je významnou pomôckou experimentálneho i teoretického fyzika. Experimentálny fyzik pomocou neho riadi experiment, zberá údaje a vyhodnocuje ich. Teoretický fyzik pomocou počítača vyčísluje rôzne analytické výrazy, počíta integrály, rieši diferenciálne rovnice, diagonalizuje matice, využíva ho na symbolické manipulácie a matematickými výrazmi a pod. Počítač tu má pomocnú úlohu. Pre počítačovú fyziku má počítač s príslušným programovým vybavením centrálny

význam priamo ako nástroj fyzikálneho poznávania. Počítačový fyzik vychádza zo známeho teoretického modelu fyzikálnej reality a jeho úlohou je pomocou efektívneho programu získať zaujímavú informáciu o vlastnostiach a správaní sa skúmaného modelu. Počítačová fyzika je tedy na pomedzí teórie a experimentu, v maximálnej miere využíva poznatky teoretickej fyziky, jej výsledky však majú kvantitatívny charakter experimentálnych údajov. Počítačový prístup k riešeniu fyzikálnych problémov sa uplatňuje predovšetkým tam, kde zlyhávajú teoreticko-analytické metódy. Príkladom môže byť mnohočasticový problém klasickej fyziky. Uvažujme sústavu N klasicky interagujúcich častíc. Takáto sústava môže byť teoretickým modelom reálnych systémov ako sú plyny, kvapaliny, amorfné látky, klasická plazma alebo aj planetárny systém. Všetky informácie o systéme možno v princípe získať riešením pohybových rovníc. Je známe, že pre $N > 2$ nie je problém exaktne riešiteľný. Už približné riešenie trojčasticového prípadu vyžaduje značné teoretické úsilie. Pre systémy obsahujúce veľký počet častíc ($N \approx 10^{22}$) boli vypracované komplikované štatistické metódy, ktoré nám poskytujú fyzikálne zaujímavé informácie, avšak iba pre isté špeciálne prípady napr. keď interakcia častíc je slabá alebo hustota systému je malá. V súčasnosti neexistuje uspokojivá teória hustých neusporiadaných systémov akým je napr. jednoduchá kvapalina. Počítačový prístup prináša do riešenia mnohočasticového problému nové dimenzie. Na súčasných počítačoch možno riešiť pohybové rovnice pre $(10^2 \div 10^4)$ častíc, takáto sústava s vhodnými okrajovými podmienkami sa môže správať ako makroskopický systém a z jeho trajektórie vo fázovom priestore sa dajú počítať stredné hodnoty fyzikálnych veličín, vyčíslávať korelačné funkcie, počítať transportné koeficienty, vyšetrovať fázové prechody atď. Iným príkladom počítačového prístupu môžu byť kvantovochemické (kvantovomechanické) výpočty fyzikálnych vlastností molekúl. Pre molekuly a molekulárne systémy obsahujúce do 10^2 elektrónov a do 10^1 jadier je možné riešením Hartreeho-Fockových rovníc vypočítať energiu základného stavu, rozdelenie nábojovej hustoty, rovnovážnu geometriu molekúl, jednoduché chemické reakcie a pod.

Teoretické modely v oboch príkladoch patria ku klasickému fondu teoretickej fyziky, ale počítač umožnil z týchto modelov získať ďalšie fyzikálne zaujímavé informácie. Počítačová fyzika nie je len technickou záležitosťou, môže objavovať i nové javy, ktoré sú síce obsiahnuté v teoretickom modeli, nie sú však zrejmé pokiaľ príslušné rovnice nerozriešime. Počítačová fyzika má teda aj prediktívnu silu. Je novou mohutnou metódou skúmania fyzikálnej reality.

Najvýznamnejšie sa úloha počítača ako nástroja fyzikálneho poznávania prejavuje pri počítačovej simulácii reálnych fyzikálnych javov. Pri počítačovej simulácii je teoretický model bezprostredným obrazom podstatných prvkov reálneho systému a zaujímame sa o istý vývoj systému napríklad v čase, ale parametrom simulácie môže byť aj iná veličina. Uvedený prípad riešenia klasickeho mnohočasticového problému je príkladom takejto počítačovej simulácie. Počítačová simulácia sa uplatňuje najmä v prípade modelov, do ktorých vstupujú náhodné prvky a to prirodzeným spôsobom, ak sú vlastné fyzikálnej realite, alebo sa do modelu umelo zavádzajú s cieľom nahradiť zložité deterministické interakcie náhodnými interakciami zo šta-

tistiky rovnakým efektom. Korektnosť takýchto modelov sa opiera o teóriu stochastických procesov.

História počítačovej simulácie reálnych systémov sa začína so vznikom moderných počítačov. Prvá práca, ktorá sa systematicky zaoberala touto možnosťou, pochádza od Metropolis a Ulama z roku 1949 [1]. V práci Metropolis a kol. z roku 1953 [2] bola sformulovaná metódou Monte Carlo (MC), metóda simulovania kánonického štatistického súboru, ktorá našla uplatnenie v mnohých oblastiach fyziky. Svedčia o tom napr. zborníky [3, 4], v ktorých čitateľ nájde odkazy na vyše tisíc ďalších prác. Štúdiom možnosti riešenia pohybových rovníc pre sústavu niekoľko sto klasických interagujúcich častíc sa prvýkrát zaoberali Adler a Wainwright v roku 1959 [5], čím položili základy metódy molekulárnej dynamiky (MD), širšie uplatnenie však MD našla až po nástupe počítačov tretej generácie. V súčasnosti je metóda MD jedinečným nástrojom štúdia rovnovážnych i nerovnovážnych vlastností štatistických systémov.

Počítačová simulácia našla uplatnenie nielen vo fyzike, ale aj v mnohých iných oblastiach spoločenskej praxe. Na počítači sa napr. simulujú modely štruktúr odvetví priemyslu, modely činnosti podnikov, organizácia veľkých projektov, známe sú modely zložitých technických systémov, dopravnej premávky, hromadnej obsluhy atď. Pre počítačovú simuláciu boli vypracované špecializované jazyky napr. SIMSCRIPT, SIMULA 67.

Formálnou stránkou počítačovej simulácie sa zaoberá napr. [6]. Počítačová simulácia ako veda i umenie je predstavená v práci [7].

V tomto článku sa obmedzíme na ilustráciu širokých možností počítačovej simulácie na príklade mnohočasticového problému klasickej štatistickej fyziky. V kapitole 2. sa budeme zaoberať všeobecnými princípmi a metódami simulácie klasických mnohočasticových systémov, poukážeme na úskalie i na nevyhnutné obmedzenia simulačných metód. V kapitole 3. predstavíme počítačovú simuláciu ako metódu štúdia fyzikálnych vlastností štatistických systémov a na niekoľkých príkladoch v poslednej kapitole bližšie rozoberieme význam počítačovej simulácie pre experimentálnu a teoretickú fyziku.

2. Princípy a metódy počítačovej simulácie v klasickej štatistickej fyzike

2.1. Princípy počítačovej simulácie

Klasický štatistický systém simulujeme na počítači sústavou N interagujúcich častíc [$N \approx (10^2 \div 10^4)$] uzavretých v „krabici“ o objeme V s periodickými okrajovými podmienkami. Generujeme postupnosť stavov sústavy vo fázovom priestore. Stav je určený súradnicami, prípadne aj rýchlosťami (metóda MD) všetkých častíc. Vo všeobecnosti častice nemusia byť bezštruktúrne, systém sa môže skladať zo zložitých molekúl. Pre jednoduchosť však budeme hovoriť o časticiach – atómoch a nebudeme uvažovať žiadne vnútorné stupne voľnosti. Prechod od jedného stavu k nasledujúcemu nazývame krok simulácie. Nasledujúci stav sa generuje na základe aspoň jedného

predchádzajúceho stavu. Algoritmus simulácie musí zaručovať konvergenciu postupnosti stavov k istému rovnovážnemu rozdeleniu (mikrokánonickému, kánonickému príp. inému). Častice sú v počítači zobrazené svojimi súradnicami (a rýchlosťami). Stav systému je tedy reprezentovaný $3N$ ($6N$)-rozmerným vektorom súradníc (a rýchlostí). Predchádzajúce stavy systému, alebo aspoň časť z nich, je nevyhnutné pamätať si pre neskoršie vyhodnotenie. Možno povedať, že počítač je malý Laplaceov démon, ktorý v svojej pamäti môže mať všetku informáciu o N -časticovom svete. Pamätanie si postupnosti stavov systému kladie veľké nároky na vonkajšie pamäťové médiá počítača. Z hľadiska spotreby počítačového (CPU) času najnáročnejšou operáciou pri simulácii je výpočet sily pôsobiacej na každú časticu, resp. potenciálnej energie každej častice. Tento výpočet je nevyhnutný pri každom kroku na generovanie nasledujúceho stavu. Sila pôsobiaca na istú časticu je súčtom príspevkov od ostatných častíc. V záujme zvýšenia rýchlosti výpočtu sa interakcia častíc obvykle obmedzuje na najbližších susedov. Vytvára sa pomocná tabuľka najbližších susedov, nakoľko samotné hľadanie najbližších susedov je časovo náročnou operáciou. Alfou a omegou počítačovej simulácie je jej efektívnosť. Je ľahké navrhnúť simulačný model, ktorý zahltí i najvýkonnejší počítač. Preto pri návrhu simulačného modelu istého fyzikálneho systému musíme okrem fyzikálnych zreteľov zohľadniť i počítačové možnosti. Z faktorov, ktoré najviac vplyvajú na efektívnosť simulácie, spomeňme aspoň najdôležitejšie.

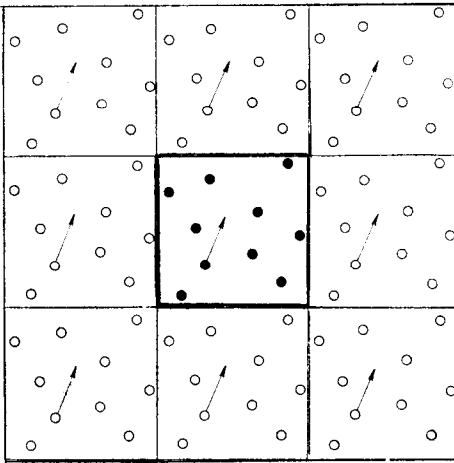
2.1.1. Počet častíc v systéme

Pri simulácii systému s vlastnosťami makroskopickej sústavy počet častíc N v systéme by mal byť čo najväčší. Tento počet je zrejme zhora ohraničený výkonnosťou počítača. Algoritmus simulácie možno zostaviť tak, že CPU čas výpočtu T_{CPU} je úmerný počtu častíc. (U jednoduchších algoritmov $T_{\text{CPU}} \sim N^2$.) Bolo overené, že už systém niekoľko sto častíc s periodickými okrajovými podmienkami vykazuje mnohé fyzikálne vlastnosti makroskopického systému, ktoré sa zväčšovaním systému už podstatne nemenia. Napríklad pre závislosť difúzneho koeficientu od počtu častíc v systéme tuhých gúl bola získaná závislosť $D_N = D_\infty(1 - 2/N)$ [8]. Stredné hodnoty fyzikálnych veličín vypočítané v rôznych súboroch (mikrokánonickom, kánonickom) sa líšia o $o(1/N)$. Fyzikálne veličiny sa vyčíslujú ako stredné hodnoty cez postupnosť stavov. Často však možno previesť dodatočné ustrednenie cez všetky častice systému. Na získanie potrebnej štatistiky stačí potom menší počet stavov. Počet častíc N sa obvykle volí v tvare $N = 4n^3$, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, čiže $N = 4, 32, 108, 256, 500, 864, \dots$. Vtedy možno počiatocné polohy častíc zvoliť v uzloch časti fcc mriežky tvaru kocky.

2.1.2. Periodické okrajové podmienky

Periodické okrajové podmienky znamenajú skutočnosť, že ak istá častica v dôsledku svojho pohybu opustí „krabicu“ v istom mieste steny, objaví sa tá istá častica v rovnakom mieste na protiľahlej stene s tým istým vektorom rýchlosti. Pri definícii vzdiale-

nosti častíc ako dĺžky najkratšej spojnice medzi časticami treba uvážiť i častice, ktoré dostaneme periodickým rozšírením uvažovaného N -časticového systému, obr. 1.



Obr. 1. Schematické znázornenie periodických okrajových podmienok. Periodické okrajové podmienky umožňujú odstrániť vplyv povrchových efektov. Bolo overené, že systém s rádovo sto časticami s periodickými okrajovými podmienkami sa môže správať ako makroskopický systém.

Zmysel zavedenia periodických okrajových podmienok spočíva v snahe o odstránenie povrchových efektov. Ak by sme napríklad uvažovali systém tisíc častíc v tvare sférického zhluku s voľným povrchom, bola by polovica častíc ve dvoch vonkajších povrchových vrstvách zhluku, a ako je známe, fyzikálne vlastnosti povrchu sa líšia od vlastností vnútorného objemu. Zavedením periodických okrajových podmienok dostaneme fakticky nekonečný periodický systém s veľkým počtom častíc v elementárnej bunke. Steny „krabice“ sa efektívne neprejavajú, všetky častice sú rovnocenné.

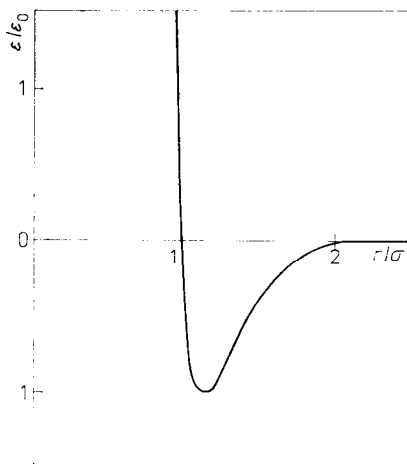
2.1.3. Počiatočné polohy častíc

Častice v priebehu simulácie vykonávajú pohyb v súlade s algoritmom simulácie. Počiatočné polohy častíc možno v princípe voliť ľubovoľne. Ukazuje sa však, že počiatočný stav má istý vplyv i na konečný stav. Závislosť od počiatočného stavu by vymizla v priebehu veľmi dlhej simulácie, ktorú si však obvykle nemôžeme dovoliť. Simulovanie termodynamicky rovnovážneho stavu kánonického súboru možno interpretovať ako hľadanie absolútneho minima voľnej energie F . Pri nevhodne zvolenom počiatočnom stave sa môže stať, že systém sa dostane do istého lokálneho minima voľnej energie, ktorému odpovedá nejaký metastabilný stav a je oddelený od hlbšieho minima bariérou aktivačnej energie E_a . Čas prechodu cez bariéru aktivačnej energie je úmerný $\exp(E_a/k_B T)$. V záujme efektívnosti výpočtu treba teda voľbe počiatočného stavu venovať pozornosť.

2.1.4. Medziatómové potenciály

Všeobecne neexistuje uspokojivá teória medziatómových síl. Rozdiely medzi výsledkami získanými počítačovou simuláciou a experimentom sú v najväčšej miere práve

dôsledkom neadekvátnosti opisu skutočných medziatómových interakcií. Relatívne malé zmeny vo zvolenom simulačnom potenciáli môžu viesť k značným zmenám v získaných výsledkoch [9]. Medziatómové sily sú dané lokálnym rozdelením nábojovej hustoty elektrónov, ktorú môžeme získať len kvantovomechanickými výpočtami a za predpokladu aspoň čiastočnej znalosti atómovej štruktúry. Interakčný potenciál môže byť všeobecne sféricky nesymetrický a viacčasticový. Takéto potenciály sa uvažujú v prípade, ak častice systému nie sú atómy, ale zložitejšie molekuly. V jednoduchších systémoch sa obvykle uvažujú sféricky symetrické párové potenciály. Pre jednoduché kvapalnú kovy (nie tranzitívne) možno medziatómové potenciály spočítať v rámci teórie pseudopotenciálov [10]. Niektoré možnosti výpočtu interakčných potenciálov pre molekuly sú v [11]. Pokiaľ nepoznáme medziatómové potenciály z kvantovomechanických výpočtov, prípadne z iného teoretického prístupu, používa-



Obr. 2. Lennardov-Jonesov potenciál je typický medziatómový potenciál používaný v modeloch na opis medziatómových interakcií.

jú sa na kvantitatívny popis medziatómovej interakcie modelové potenciály. Sú to potenciály vyjadrené v tvare analytických funkcií závisiacich od parametrov a parametre volíme tak, aby sa fyzikálne vlastnosti simulovaného systému čo najviac približovali vlastnostiam systémov reálnych. Typickým predstaviteľom takéhoto modelového potenciálu je Lennardov-Jonesov potenciál (obr. 2)

$$(1) \quad V(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

r je medziatómová vzdialenosť, σ , ϵ_0 sú parametre. Parametr σ predstavuje polomer odpudivej časti potenciálu, ϵ_0 je hĺbka potenciálovej jamy. Poloha minima potenciálu je vo vzdialenosti $r_0 = 2^{1/6}\sigma$.

Pri porovnávaní rôznych simulačných metód navzájom a pri porovnávaní výsledkov získaných simuláciou s experimentom sa ako referenčný systém uvažuje kvapalnú argón. O argóne je známe, že kvantovomechanické výpočty medziatómových potenciálov veľmi dobre odpovedajú Lennardovmu-Jonesovmu potenciálu s parametrami $\sigma = 0,341$ nm, $\epsilon_0 = 0,01$ eV. V modelových štúdiách sa často uvažuje Lennardov-Jonesov systém s jednotkou dĺžky σ a jednotkou energie ϵ_0 . Jednotkou

teploty je potom ε_0/k_B , jednotkou času $(m\sigma^2/\varepsilon_0)^{1/2}$, kde m je hmotnosť častice (tzv. lennardjonesium).

Z hľadiska efektívnosti výpočtu je dôležitým parametrom interakčného potenciálu jeho dosah. Ak je potenciál krátkodosahový, do výpočtu sily pôsobiacej na danú časticu stačí zahrnúť najbližších susedov. Ak je potenciál ďalekodosahový, čo je typické napr. pre interakciu v alkalických kovoch alebo pre coulombovskú interakciu v iónových systémoch, je nutné zahrnúť do výpočtu veľa častíc. Ich počet rastie s treťou mocninou polomeru interakcie a rovnako rastú i nároky na čas výpočtu. Ak je polomer interakcie väčší ako hrana „krabice“, v ktorej sú atómy uzavreté, interaguje daný atóm i so svojimi obrazmi (obr. 1). Na výpočet sily pôsobiacej na daný atóm je vtedy nevyhnutné použiť Ewaldovu sumačnú techniku [12]. Zo spomenutých dôvodov sa polomer interakcie orezáva na najmenšiu možnú, fyzikálne pripustiteľnú mieru.

2.2. Metódy počítačovej simulácie

Možnosti počítačovej simulácie štatistických systémov sú veľké. Umožňuje študovať rovnovážne i nerovnovážne systémy. Najrozšírenejším typom simulácie je simulácia rovnovážnych systémov. V závislosti od toho, či simulujeme mikrokánonický (metóda MD), alebo kánonický súbor (metóda MC), vykonávajú častice pohyb odpovedajúci konštantnej energii E resp. konštantnej teplote T . Algoritmus simulácie musí zaručovať konvergenciu k príslušnému rozdeleniu. Metropolisova metóda Monte Carlo umožňuje simulovať kánonické rozdelenie, tj. (N, V, T) súbor. Metóda molekulárnej dynamiky simuluje mikrokánonické rozdelenie, tj. (N, V, E) súbor. Metropolisova metóda MC a metóda MD sú základnými simulačnými technikami v klasickej štatistickej fyzike. Všimnime si ich preto podrobnejšie.

2.2.1. Metóda molekulárnej dynamiky

Metóda molekulárnej dynamiky je založená na numerickom riešení Newtonových pohybových rovníc pre sústavu N klasických častíc. Na počítači sa simuluje časový vývoj N -časticového systému. Stav systému v každom časovom okamžiku je daný súradnicami $\mathbf{r}(t) = \{\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$ a rýchlosťami $\mathbf{v}(t) = \{\mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)\}$ všetkých častíc. Časovú škálu rozdelíme na podintervaly dĺžky Δt . Predpokladajme, že poznáme súradnice a rýchlosti v čase t . Stav systému v nasledujúcom okamžiku $t + \Delta t$ vypočítame zo vzťahov

$$(2a) \quad \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t)),$$

$$(2b) \quad \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = (\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t))/\Delta t,$$

$i = 1, \dots, N$. Sila pôsobiaca na i -ty atóm je

$$(3) \quad \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) = - \nabla \sum_j V_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

V praxi sa používajú efektívnejšie algoritmy. Opakovaním postupu generujeme časovú trajektóriu systému. Počiatočné rýchlosti možno voliť ľubovoľne. V termodynamickej rovnováhe nadobudnú rýchlosti Maxwellovo rozdelenie. Systém je izolovaný, integrálom pohybu je celková energia E

$$(4) \quad E = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

a je teda určená počiatočným stavom. Zo strednej kinetickej energie K možno určiť teplotu systému pomocou ekvipartičného vzťahu

$$(5) \quad \frac{3}{2} N k_B T = K.$$

Obvykle sa snažíme simulovať stav termodynamickej rovnováhy pri istej teplote T . Na dosiahnutie želananej teploty treba zmeniť celkovú kinetickú energiu v priebehu simulácie. Prevádza sa to škálovaním rýchlostí. V istom okamžiku simuláciu prerušíme a všetky rýchlosti preškálujeme. Typické počty krokov simulácie M pre dosiahnutie termodynamickej rovnováhy bývajú $M \approx 10^3$ krokov Δt , čo odpovedá niekoľkým vibračným kmitom atómov. Z generovanej trajektórie systému vo fázovom priestore možno vypočítať stredné hodnoty fyzikálnych veličín $A(r, v)$ pomocou časového ustredenia. Nech $t_M = M \Delta t$, $t_m = m \Delta t$,

$$(6) \quad \langle A \rangle = \frac{1}{t_M} \int_0^{t_M} dt' A[r(t'), v(t')] = \frac{1}{M} \sum_{m=k}^M A[r(t_m), v(t_m)].$$

Takéto ustredenie je ekvivalentné ustredeniu cez mikrokánonický súbor. Čitateľa s hlbším záujmom o metódu MD odkazujeme na prehľadnú prácu [13].

2.2.2. Metóda Monte Carlo

Metódou Monte Carlo sa nazýva často akákoľvek metóda využívajúca generovanie (pseudo) náhodných čísel a počítači [14]. V štatistickej fyzike sa pod metódou MC rozumie Metropolisova metóda na simulovanie kánonického štatistického súboru [2]. Metóda MC je založená na teórii Markovovských reťazcov. Na počítači generujeme Markovov reťazec stavov, ktorý konverguje ku kánonickému rozdeleniu. Stav systému je opísaný súradnicami častíc $r = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$, nech $r^{(m)}$ označuje stav na m -tom kroku. Nech $P(r' | r)$ je pravdepodobnosť prechodu systému zo stavu r do stavu r' . Ak systém je ergodický, potom postupnosť stavov $r^{(m)}$, $m = 1, \dots$ konverguje k istému stacionárnemu rozdeleniu $P^*(r)$, ktoré určuje pravdepodobnosť, s akou sa systém nachádza v stave r . Pravdepodobnosť prechodu $P(r' | r)$ a asymptotické rozdelenie pravdepodobnosti $P^*(r)$ spĺňajú Markovove rovnice [15] pre všetky stavy r

$$(7a) \quad P^*(r) = \sum_{r'} P(r | r') P^*(r'),$$

$$(7b) \quad \sum_{r'} P(r' | r) = 1,$$

$$(7c) \quad \sum_{r'} P^*(r') = 1.$$

Je zrejmé, že postačujúcou podmienkou, aby Markovove rovnice boli splnené, je podmienka

$$(8) \quad P(r | r') P^*(r') = P(r' | r) P^*(r).$$

Vzťah (8) sa nazýva rovnicou mikroskopickej rovnováhy. V metóde MC požadujeme konvergenciu ku kánonickému rozdeleniu

$$(9) \quad P^*(r) = C \exp [-U(r)/k_B T],$$

kde $U(r)$ je celková potenciálna energia systému v stave r . Pripomíname, že rovnovážne vlastnosti systému nezávisia na rýchlostiach častíc. Zo vzťahov (8) a (9) dostaneme podmienku pre pravdepodobnosť prechodu

$$(10) \quad P(r' | r)/P(r | r') = \exp \{ -[U(r') - U(r)]/k_B T \}.$$

Metropolis a kol. navrhli

$$(11) \quad P(r' | r) = \begin{cases} P_a(r' | r) \exp \{ -[U(r') - U(r)]/k_B T \}, & \text{ak } U(r') > U(r) \\ P_a(r | r'), & \text{ak } U(r') \leq U(r), \end{cases}$$

kde $P_a(r' | r)$ je apriórna pravdepodobnosť prechodu spĺňajúca vzťah

$$(12) \quad P_a(r' | r) = P_a(r | r').$$

Apriórnu pravdepodobnosť možno zvoliť ľubovoľne. Jej voľba však vplýva na efektívnosť výpočtu. Obvykle sa P_a volí ako rovnomerné rozdelenie v objeme istej malej kocky o hrane $2a_i$ v okolí i -tej častice. Algoritmus je daný nasledujúcimi krokmi:

1) Predpokladajme, že sústava sa nachádza v stave $r^{(m)}$. Potenciálna energia systému v tomto stave nech je $U(r^{(m)})$. Generujeme pokusný stav

$$(13) \quad \mathbf{r}_i^{(m+1)} = \mathbf{r}_i^{(m)} + a_i \xi_i, \quad i = 1, \dots, N,$$

kde ξ_i je trojica náhodných čísel s rovnomerným rozdelením v intervale $\langle -1, 1 \rangle$.

2) Vypočítame potenciálnu energiu v pokusnom stave $U(r^{(m+1)})$ a vyčíslime rozdiel

$$(14) \quad \Delta U = U(r^{(m+1)}) - U(r^{(m)}),$$

3) Ak $U \leq 0$ pokusný stav $r^{(m+1)}$ prijme ako nový stav systému. Ak $U > 0$ pokusný stav prijme iba s pravdepodobnosťou

$$(15) \quad P_{acc} = \exp [-\Delta U/k_B T],$$

čiže generujeme náhodné číslo λ s rovnomerným rozdelením v intervale $\langle 0, 1 \rangle$.

Ak $\lambda < P_{acc}$ pokusný stav prijme, ak $\lambda > P_{acc}$ pokusný stav odmietneme, tj. súradnice častíc sa nezmenia

$$(16) \quad \mathbf{r}_i^{(m+1)} = \mathbf{r}_i^{(m)}, \quad i = 1, \dots, N,$$

4) Položíme $m \rightarrow m + 1$. Pokiaľ m je menšie ako maximálny počet krokov simulácie M , celý postup opakujeme, tj. prejdeme k bodu 1.

Uvedený algoritmus môže pohybovať všetkými časticami naraz. Hovoríme o N -časticovom kroku. Často sa však pohybuje časticami postupne, tj. $a_i = a \delta_{ik}$, $k \equiv m \pmod{N}$, čiže dva stavy sa líšia iba o súradnice jednej častice. Parametre a_i sa empi-

ricky volia tak, aby konvergencia k termodynamickej rovnováhe bola čo najrýchlejšia. Typický počet krokov simulácie M nevyhnutný na dosiahnutie termodynamickej rovnováhy býva $M \approx (10^2 \div 10^3)$ pre N -časticový krok. Jednočasticových krokov treba N krát viac. Stredné hodnoty fyzikálnych veličín sa počítajú cez postupnosť stavov

$$(17) \quad \langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(r^{(m)}).$$

Takéto ustrednenie je ekvivalentné ustredneniu cez kánonický súbor. Záujemcu o ďalšie detaily metódy MC odkazujeme na zborníky [3, 4].

2.2.3. Diskusia metód MD a MC a iné metódy

Najpodstatnejším rozdielom medzi metódou molekulárnej dynamiky a metódou Monte Carlo je, že molekulárna dynamika je metóda umožňujúca simulovať i časovo závislé, nerovnovážne javy. Pomocou metódy MD môžeme vypočítať transportné koeficienty systému, ako napr. difúzny koeficient, koeficient viskozity. Metóde MC možno dať síce dynamickú interpretáciu [3], avšak použitie MC na štúdium nerovnovážnych dejov je podstatne obmedzenejšie. Treba upozorniť, že časová škála pri metóde MD je silne obmedzená. Ak uvažíme, že časový krok Δt je napr. pre argón 10^{-14} s a na počítači simulujeme 10^4 krokov (čo predstavuje asi 2 hodiny CPU času na počítači EC 1045 pre systém 108 atómov), vyjde nám, že časový interval, v rámci ktorého možno študovať deje v systéme, je ohraničený na 10^{-10} s. Ak by sme chceli sledovať deje o dva rády pomalšie, museli by sme o dva rády predĺžiť čas simulácie. Tento fakt je silným obmedzením aplikácií simulačných metód, ktoré pracujú s reálnym časom. Navyiac je zrejme, že deje, ktoré trvajú dlhšie než maximálny čas simulácie, ťažko odlišíme od stacionárneho stavu. Metóda MC je efektívnejšou metódou na štúdium rovnovážnych systémov. Efektívnosť MC v porovnaní s MD vyplýva z dvoch faktorov.

1. Na výpočet stredných hodnôt fyzikálnych veličín s danou presnosťou stačí metóde MC menší súbor, resp. menší počet krokov simulácie. V metóde MD sú súradnice častíc v jednotlivých krokoch silne korelované a istý počet krokov v metóde MD pokrýva menšiu časť fázového priestoru, než ten istý počet krokov v metóde MC.

2. Metódu MC možno na počítači efektívnejšie realizovať. Metóda MD vyžaduje vysokú presnosť výpočtu. Zaokrúhľovacie chyby spôsobujú nezachovávanie sa celkovej energie systému. Metóda MC je voči zaokrúhľovacím chybám stabilná. Nároky na operačnú pamäť i na pamäť na vonkajších médiách sú u metódy MC podstatne menšie.

Ako bolo spomenuté, metóda MD umožňuje simulovať mikrokánonický súbor a metóda MC kánonický súbor. V literature je opísaný celý rad modifikácií metód MD i MC. Algoritmus metódy MD, ktorý sme uviedli, je jeden z najjednoduchších. Sú známe efektívnejšie algoritmy [16, 17]. Iné modifikácie metódy MD sa týkajú

možnosti simulovať metódou MD kánonické súbory (N, V, T) , prípadne izotermicko-izobarické súbory (N, p, T) [18, 19]. Existujú varianty MD, ktoré uvažujú mechanické väzby v systéme (holonómne i neholonómne) [19–21]. Významnou modifikáciou metódy MD je tzv. nerovnovážna molekulárna dynamika [20]. Podobne i modifikácie metódy MC sa týkajú efektívnosti [22, 23] a možnosti simulovať veľký kánonický súbor alebo izotermicko-izobarický súbor [4]. Spomedzi plejády modifikácií metód MD a MC spomeňme metódu [24], ktorá je istým krížencom metód MD a MC. Metóda vyniká efektívnosťou pri štúdiu rovnovážnych vlastností systému, zachováva si však aj istú dynamickú interpretáciu.

Vážnym problémom pri štúdiu rovnovážnych systémov počítačovou simuláciou je kritérium termodynamickej rovnováhy. Pri praktickej simulácii sa za termodynamickú rovnováhu považuje stacionárny stav. Ako sme už však naznačili v súvislosti s obmedzenou škálou metódy MD, v priebehu simulácie nie je možné rozlíšiť rovnovážny stav od pomalého deja. Tento problém ilustrujeme na príklade ochladzovania kvapaliny. Je známe, že pri nulovej teplote termodynamicky rovnovážny stav je stav kryštalický. Pri počítačovej simulácii ochladzovania kvapaliny na nulovú teplotu však takmer vždy dostaneme amorfný stav. Na spontánne vytvorenie kryštalizačného zárodka treba väčšie systémy a ďaleko dlhšie simulačné časy, než umožňujú súčasné počítače. Amorfný stav je metastabilný stav, oddelený od termodynamicky rovnovážneho kryštalického stavu bariérou aktivačnej energie. Kryštalizáciu kvapaliny možno však študovať počítačovou simuláciou, ak si za počiatočný stav zvolíme rozhranie kryštál–kvapalina. Počítačovou simuláciou možno študovať iba rýchle nerovnovážne deje.

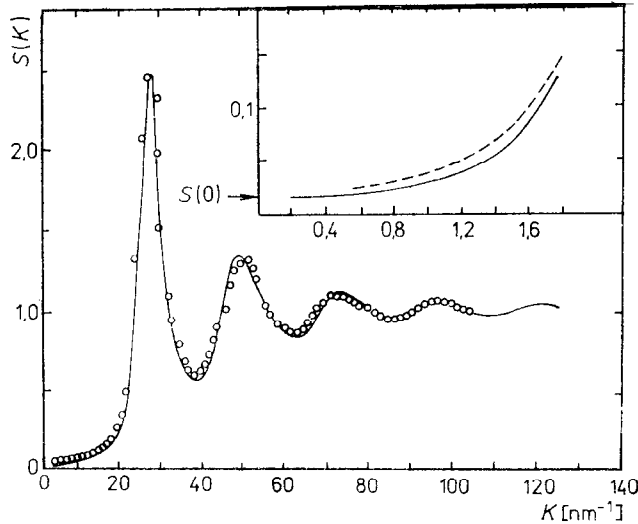
3. Počítačová simulácia — metóda štúdia fyzikálnych vlastností štatistických systémov

Simulačné metódy, či metóda MC alebo MD, nám vygenerujú ohromné množstvo údajov o polohe, príp. rýchlosti toho ktorého atómu v systéme, avšak obraz o fyzikálnych vlastnostiach systému nám zatiaľ chýba. V tejto časti práce si ukážeme ako možno získať zaujímavú informáciu z nasimulovaných dát. Výpočet istých fyzikálnych vlastností je nevyhnutný i v priebehu simulácie za účelom kontroly správania sa systému. Napr. pri metóde MD je nevyhnutné v priebehu simulácie kontrolovať zachovávanie sa celkovej energie.

3.1. Štruktúrne vlastnosti

Istú informáciu o štruktúre systému získame výpočtom párovej distribučnej funkcie (PDF) $g(r)$. V hustých neusporiadaných systémoch, akými sú napr. kvapalina alebo amorfná látka, nie je poloha atómov celkom náhodná, ale existuje isté usporiadanie atómov na krátku vzdialenosť. Z rozptylových experimentov rtg-lúčov alebo neutrónov možno získať informáciu o tomto usporiadaní v podobe štruktúrneho faktora $S(\mathbf{k})$ (obr. 3). Fourierovým obrazom štruktúrneho faktora je párová distribučná

funkcia $g(r)$ (obr. 4). Výpočtom PDF z modelu možno teda získať informáciu o štruktúre, ktorá je zrovnateľná s experimentom. PDF $g(r)$ určuje pravdepodobnosť výskytu akéhokoľvek atómu vo vzdialenosti r od ľubovoľne zvoleného centrálného atómu. V homogénnom izotropnom systéme PDF závisí iba od medziatómovej vzdialenosti r .

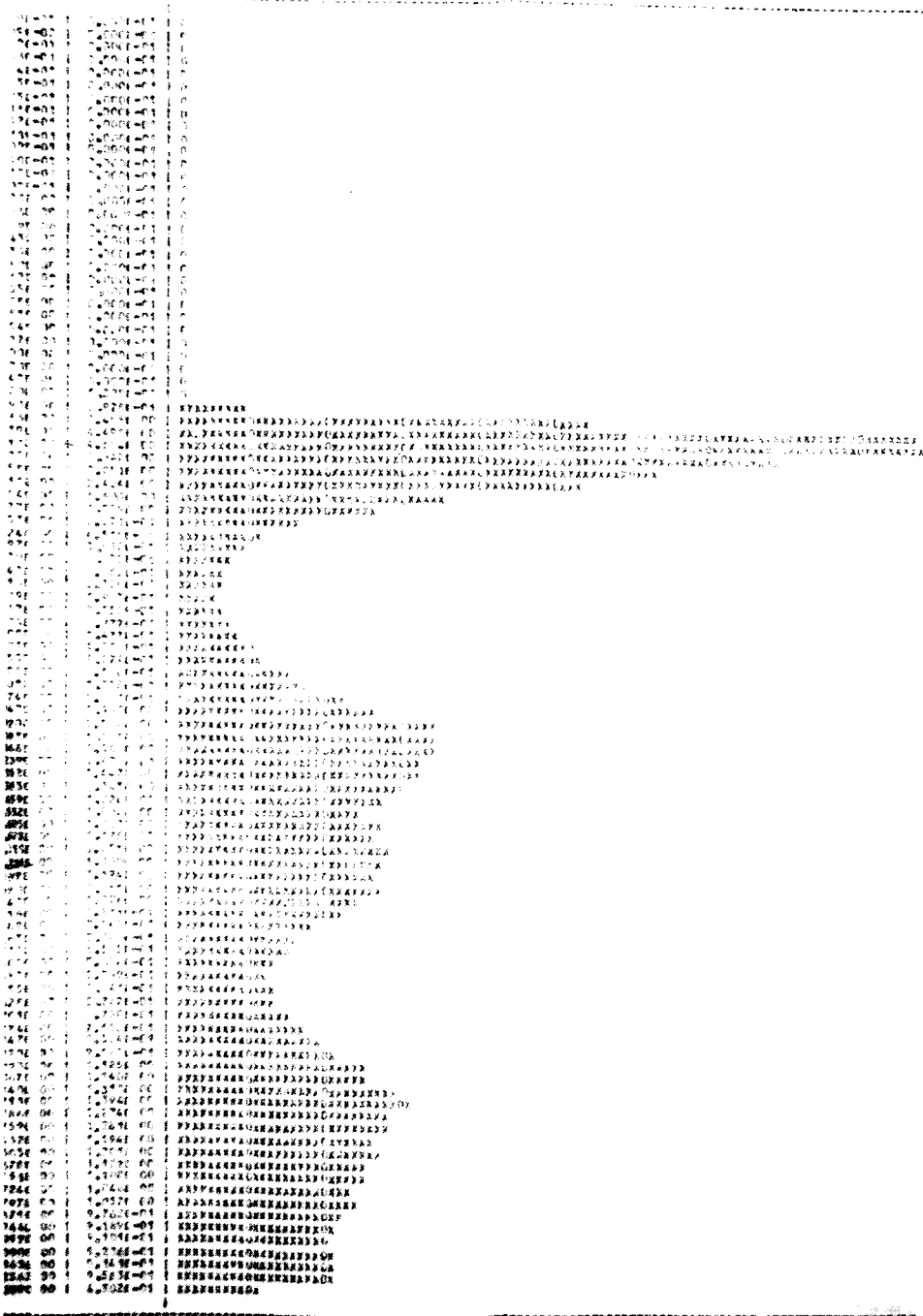


Obr. 3. Štruktúrny faktor $S(K)$ kvapalného hliníka pri teplote 970 K a pozorovanej hustote. Bodky — experimentálne hodnoty. Plná čiara — výsledok počítačovej simulácie získaný na systéme 2048 atómov metódou molekulárnej dynamiky (podľa [33]). Na vloženom obrázku je detailné porovnanie hodnoty $S(0)$ získanej počítačovou simuláciou a experimentálnej hodnoty (šípka) získanej z izotermickej stlačiteľnosti, viz vzťah (23). (Obrázok prevzatý z [10]).

Z modelu ju možno vyčíslíť podľa vzťahu

$$(18) \quad g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 n} \left\langle \frac{\Delta N(r)}{\Delta r} \right\rangle,$$

kde $N(r)$ je počet atómov v sférickej vrstve so stredom v ľubovoľnom atóme rozmeru Δr , $n = N/V$ je hustota systému. Lomené zátvorky znamenajú ustredenie cez postupnosť stavov (6) resp. (17). V homogénnom systéme možno ustrediť i cez všetky atómy systému. PDF je korelačnou funkciou druhého rádu. Z modelu možno vypočítať korelačnú funkciu tretieho rádu $g^3(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ i časovú korelačnú funkciu $G(r, t)$, z ktorej možno Fourierovou transformáciou získať dynamický štruktúrny faktor $S(k, \omega)$. Počítačová simulácia poskytuje priamo informáciu o štruktúre systému ako štruktúrny model. Možno priamo vyšetrovať lokálne okolie atómov. Samotný štruktúrny model môže slúžiť za základ k výpočtu takých fyzikálnych vlastností, akými sú napr. vibračné spektrá, hustota elektrónových stavov [25] atď. Možno povedať, že adekvátny štruktúrny model je nevyhnutným predpokladom pre porozumenie fyzikálnych vlastností neusporiadaných systémov.



Obr. 4. Párová distribuční funkcia (PDF) $g(r)$ modelového amorfného systému pri teplote 300 K.

3.2. Termodynamické vlastnosti

Teplota systému súvisí so strednou kinetickou energiou vzťahom

$$(19) \quad \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T = K.$$

Metóda MD využíva tento vzťah pre určenie teploty systému. V metóde MC tento vzťah definuje kinetickú časť celkovej energie systému. Stredná potenciálna energia systému je definovaná

$$(20) \quad U = \frac{1}{2}\sum' V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Celkovú energiu systému možno vyjadriť pomocou PDF. Energia na jeden atóm $\varepsilon = E/N$ je

$$(21) \quad \varepsilon = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T + \frac{n}{2} \int_0^{\infty} g(r) V(r) 4\pi r^2 dr.$$

Tlak v systéme je definovaný pomocou viriálovej vety. Vyjadrené cez PDF [26]

$$(22) \quad p = nk_{\text{B}}T - \frac{n^2}{6} \int_0^{\infty} r \frac{\partial V}{\partial r} g(r) 4\pi r^2 dr.$$

Je známe, že izotermická stlačiteľnosť κ_{T} súvisí s dlhovlnnou limitou štruktúrneho faktora $S(k)$

$$(23) \quad nk_{\text{B}}T\kappa_{\text{T}} = S(0) = 1 + n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr.$$

Pri zámene hornej hranice integrálu vo vzťahoch (21) až (23) za konečnú hodnotu je treba istú obozretnosť. Spravidla je nevyhnutné uvažovať korekčné členy [26]. Merné teplo pri konštantnom objeme C_{V} je možné vypočítať z fluktuácií celkovej energie z dobre známeho vzťahu

$$(24) \quad C_{\text{V}} = \frac{1}{k_{\text{B}}T^2} \langle \Delta E^2 \rangle.$$

Zo simulácií systému pri rôznych teplotách T a rôznych hustotách n možno z (22) dostať stavovú rovnicu.

Problémom je výpočet voľnej energie $F = U - TS$. Termodynamickú entropiu S nemožno vyjadriť ako strednú hodnotu nejakej dynamickej veličiny. Zo simulácie kánonického (N, V, T) súboru ju nemožno priamo určiť. Bolo rozpracovaných niekoľko metód na nepriame určenie voľnej energie systému [27, 28]. Najjednoduchšou z nich je metóda termodynamickej integrácie. Z Gibbsovej-Helmholtzovej rovnice možno odvodiť vzťah

Výsledok získaný na systéme 256 atómov počítačovou simuláciou, metódou podľa [24]. PDF je štruktúrnou charakteristikou, opisuje pravdepodobnosť výskytu susedných atómov vo vzdialenosti r od istého ľubovoľného atómu. Rozštiepenie druhého maxima PDF je typické pre amorfné systémy. Možno ho pozorovať i na experimentálne získaných krivkách v rozptylových experimentoch rŕg lŕčov alebo neutrónov.

$$(25) \quad \frac{F_1}{T_1} - \frac{F_2}{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{U(T)}{T^2} dT,$$

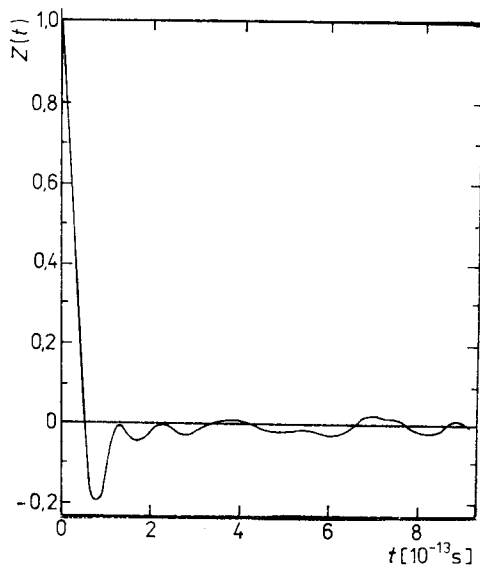
F_1, F_2 sú voľné energie pri teplotách T_1, T_2 . Zo vzťahu (25) možno nájsť zmenu voľnej energie pri zmene teploty systému. Podobný vzťah možno odvodiť pre zmenu voľnej energie pri zmene hustoty systému.

3.3. Transportné vlastnosti

Metóda MD je mohutným nástrojom na vyšetovanie transportných vlastností simulovaných systémov. Jednou z najcitlivejších veličín, ktoré nám dávajú ustrednenú informáciu o pohybe častíc, je časová autokorelačná funkcia rýchlosti.

$$(26) \quad \varphi_v(t) = \langle v_{xi}(t) v_{xi}(0) \rangle.$$

Vyšetrovanie autokorelačnej funkcie rýchlosti má mimoriadny význam pre teóriu kinetických javov [29]. V prípade malých odklonov sústavy od termodynamickej



Obr. 5. Normovaná autokorelačná funkcia rýchlosti $Z(t) = \langle v(t) v(0) \rangle / \langle v^2 \rangle$ získaná metódou molekulárnej dynamiky na systéme 2048 atómov pri teplote 970 K. Autokorelačná funkcia rýchlosti má mimoriadny význam pri vyšetovaní kinetických vlastností štatistických systémov. (Obrázok prevzatý z [10]).

rovnováhy možno predpokladať platnosť teórie lineárnej odozvy. Transportné koeficienty potom možno vyčíslit prostredníctvom autokorelačných funkcií. Napr. difúzny koeficient je daný vzťahom

$$(27) \quad D = \int_0^{\infty} \langle v_{xi}(0) v_{xi}(t) \rangle dt.$$

Koeficient viskozity možno vyjadriť cez autokorelačnú funkciu tenzora tlaku [13] ako

$$(28) \quad \eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle \varphi_{xy}(0) \varphi_{xy}(t) \rangle dt,$$

kde φ_{xy} sú komponenty tenzora tlaku

$$(29) \quad \varphi_{xy} = \sum_i m_i v_{xi} v_{yi} - \sum_{i < j} (x_i - x_j) \frac{\partial V_{ij}}{\partial y_j}.$$

Z podobného vzťahu možno dostať i koeficient tepelnej vodivosti λ . Treba však dodať, že s výnimkou difúzneho koeficientu je výpočet ostatných transportných koeficientov mimoriadne náročný na čas výpočtu. Príčina tkvie v tom, že do výpočtu autokorelačnej funkcie rýchlosti vchádza súradnica iba jednej častice a možno urobiť dodatočné ustrednenie cez všetky častice systému, čo nie je možné v prípade výpočtu ostatných transportných koeficientov.

V poslednom čase sa intenzívne rozvíja nerovnovážna molekulárna dynamika [20]. V tomto prípade sa do systému zavádzajú vonkajšie sily a z odozvy systému sa určujú transportné koeficienty. Nerovnovážna MD umožňuje počítať transportné koeficienty podstatne efektívnejšie než rovnovážna MD.

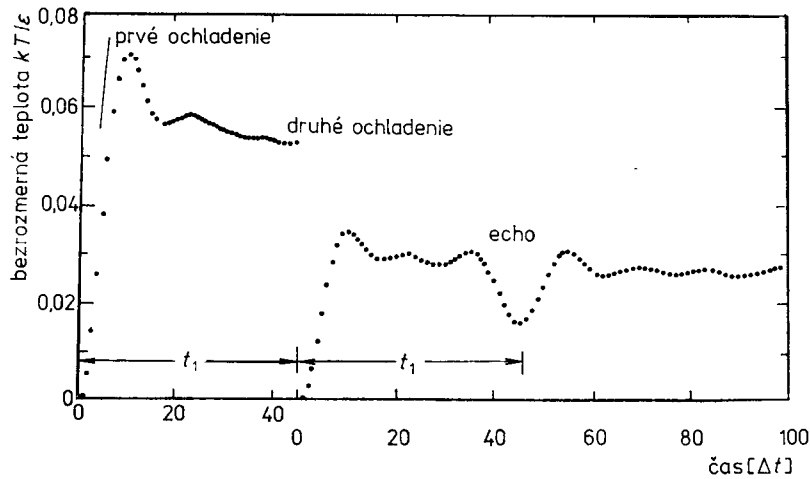
4. Záver

V predchádzajúcej kapitole sme na príkladoch výpočtu niektorých fyzikálnych vlastností ukázali, že počítačová simulácia poskytuje široké možnosti štúdia fyzikálnych systémov. Výsledky, ktoré počítačová simulácia poskytuje, majú kvantitatívny charakter a sú často priamo zrovnateľné s experimentom. Takéto porovnanie umožňuje experimentálnemu fyzikovi interpretovať svoje namerané výsledky v rámci teoretického modelu, z ktorého počítačová simulácia vychádza. Z dobre overeného simulovaného modelu môžeme získať aj informácie, ktoré nie sú experimentálne priamo dostupné. Príkladom môže byť lokálne usporiadanie atómov v nekryštalických látkach. Počítačová simulácia má pre experiment nielen interpretačný význam. Umožňuje experimentálnemu fyzikovi predvídať namerané hodnoty, čo môže byť neoceniteľnou informáciou pri návrhu experimentálneho zariadenia.

Teoretickému fyzikovi počítačová simulácia dáva možnosti overovať teoretické modely, overovať aproximácie, ktorých sa dopúšťajú analytické metódy. Uvedme niekoľko príkladov. Na počítači sa podarilo nasimulovať superiónový prechod vo fluoritových štruktúrach, ktorého podstata je teoreticky nejasná [28]. Pre teoretika pokúšajúceho sa objasniť tento jav sú výsledky počítačovej simulácie základom pre presvedčenie, že porozumenie superiónovému prechodu možno hľadať v rámci klasickej fyziky a nie je nevyhnutné uvažovať kvantové javy. Výpočtom tripletnej korelačnej funkcie $g^3(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ zo štruktúrneho modelu, ktorá je inak experimentálne neprípustná, možno overovať platnosť Kirkwoodovho superpozičného priblíženia $g^3(r_{12}, r_{23}, r_{31}) \approx g(r_{12})g(r_{23})g(r_{31})$, ktoré hrá centrálnu úlohu v Bronovej-Greenovej teórii štruktúry kvapalín [30]. Vyšetrením autokorelačnej funkcie rýchlosti (obr. 5) možno odhadnúť veľkosť aproximácií, ktorých sa dopúšťajú stochastické kinetické rovnice, ktoré predpovedajú pre autokorelačnú funkciu rýchlosti napr. exponenciálny pokles.

Počítačová fyzika má význam i pri objasňovaní principiálnych otázok štatistickej

fyziky. V práci [31] bola na základe počítačovej simulácie počítaná Boltzmanova H -funkcia a sledovaný jej časový vývoj pri inverzii času. V úvode sme spomenuli, že počítačová simulácia má i prediktívny význam. Pekným príkladom demonštrujúcim prediktívnu silu počítačovej simulácie je jav spontánneho poklesu teploty (*quench echo*). Jav bol objavený pri vyšetřovaní Lennardovho-Jonesovho systému metódou molekulárnej dynamiky [32] (obr. 6). Teplota systému spontánne poklesla v čase $t = 2t_1$ po dvoch po sebe idúcich ochladieniach systému v čase $t = 0$ a $t = t_1$. Vysvetlenie tohto zaujímavého javu nájde čitateľ v [32].



Obr. 6. Spontánny pokles teploty (*quench echo*). V systéme 864 častíc simulovanom metódou molekulárnej dynamiky boli v čase $t = 0$ a $t = t_1$ prevedené ochladienia. Častice stratili kinetickú energiu, ostala im iba potenciálna energia, ktorú mali v okamžiku ochladienia. V čas $t = 2t_1$ sa objavil spontánny pokles teploty systému, (podľa [32]).

Záverom možno konštatovať, že význam počítačovej simulácie a počítačovej fyziky vôbec bude v budúcnosti narastať. Ich možnosti sa budú rozširovať s rozvojom počítačov. Konštrukcia superrýchlych paralelných procesorov so špeciálnou organizáciou pamäti umožní presadiť sa novým metódam počítačovej fyziky v súčasnosti driemajúcim v arzenáli teoretickej fyziky. Dá sa očakávať, že nie je ďaleko doba, keď bude možné vypočítať prakticky ľubovoľnú fyzikálnu veličinu, vychádzajúc pritom len zo základných princípov a znalostí základných fyzikálnych konštánt.

Literatúra

- [1] Metropolis N., Ulam S.: *J. Amer. Stat. Assoc.* **44** (1949), č. 247, 335.
- [2] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller E., Teller A. H.: *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1087.
- [3] *Monte Carlo methods in statistical physics*. (Red. Binder K.) Springer Verlag, Berlin 1979; ruský preklad: Mir, Moskva 1982.

- [4] Zamalin V. M., Norman G. E., Filinov V. S.: *Metod Monte Karlo v statističeskoj termodinamike*. Nauka, Moskva 1977.
- [5] Adler B. J., Wainwright T. E.: *J. Chem. Phys.* **27** (1957), 1208.
- [6] Malik M., Benda Z.: *Pokroky mat. fyz. astr.* **29** (1984), 1, 61.
- [7] Shannon R. E.: *System simulation— the art and science*. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1975; ruský preklad: Mir, Moskva 1978.
- [8] Adler B. J., Wainwright T. E.: *Phys. Rev. Lett.* **18** (1967), 989.
- [9] Krajčí M., Mrafko P.: *J. Phys. F: Metal Phys.* **14** (1984), 785.
- [10] Poluchin V. A., Uchov V. F., Dzugutov M.: *Kompjuterne modelirovanije dinamiky i struktury židkich metalov*. Nauka, Moskva 1981.
- [11] Kaplan I. G.: *Vvedenije v teoriju mežmolekularnych vzajimodejstvii*. Nauka, Moskva 1982.
- [12] Duesberry M. S., Jacucci G., Taylor R.: *J. Phys. F: Metal Phys.* **9** (1979), 413.
- [13] Lagarkov A. N., Sergeev V. M.: *Usp. fiz. nauk* **125** (1978), 409.
- [14] Jermakov S. M.: *Metod Monte Karlo i smežnye voprosy, 2. vyd.* Nauka, Moskva 1975.
- [15] Rozanov Ju. A.: *Slučajnye processy*. Nauka, Moskva 1979.
- [16] Beeman D.: *J. Comp. Phys.* **20** (1976), 130.
- [17] Street W. B., Tildesley D. J., Saville G.: *Mol. Phys.* **35** (1978), 639.
- [18] Andersen H. C.: *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 2384.
- [19] Haile J. M., Gupta S.: *J. Chem. Phys.* **79** (1983), 3067.
- [20] Evans D. J. et al.: *Phys. Rev. A* **28** (1983), 1016.
- [21] Andersen H. C.: *J. Comp. Phys.* **52** (1983), 24.
- [22] Rossky P. J., Doll J. D., Friedman H. L.: *J. Chem. Phys.* **69** (1978), 4628.
- [23] Goldman S.: *J. Chem. Phys.* **79** (1983), 3938.
- [24] Krajčí M., Mrafko P.: *J. Phys. F: Metal Phys.* **14** (1984), 1325.
- [25] Fujiwara T.: *J. Phys. F: Metal Phys.* **12** (1982), 661.
- [26] Kimura M., Yonezawa F. v zborniku *Topological disorder in condensed matter*. (Red. Yonezawa F., Ninimya T.) Springer Verlag, Berlin 1983.
- [27] *Computer simulation of solids*. (Red. Catlow C. R. A., Mackrodt W. C.) Springer Verlag, Berlin 1982.
- [28] *The physics of superionic conductors and electrode materials*. (Red. Perram J. W.) Plenum Press, New York 1983.
- [29] Résibois P., De Leener M.: *Classical kinetic theory of fluids*. Wiley, New York 1977; ruský preklad: Mir, Moskva 1980.
- [30] March N. H., Tosi M. P.: *Atomic dynamics in liquids*. Macmillan Press, London 1976; ruský preklad: Metallurgia, Moskva 1980.
- [31] Bellemans A., Orban J.: *Phys. Lett.* **24A** (1967), 620.
- [32] Nagel S. R., Grest S. G., Rahman A.: *Physics Today* **36** (1983), č. 10, 24.
- [33] Ruppertsberg H., Wehr H.: *Phys. Lett.* **40A** (1972), 31.

Došlo 25. 6. 1984.