

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

К вопросу о термодинамических флуктуациях в компьютерных экспериментах

М.В. Кондрин, Ю.Б. Лебедь, Ю.Д. Фомин, В.В. Бражкин

В работе исследуются два подхода к изучению термодинамических флуктуаций в компьютерных симуляциях: один — основанный на теории, изложенной в учебнике Ландау–Лифшица, которая предполагает самосогласованное решение проблемы, и второй — развитый в работах Lebowitz–Percus–Verlet и др., предназначенный для ограниченного класса задач компьютерных симуляций методом классической молекулярной динамики. Исследование флуктуаций в молекулярно-динамической симуляции флюида гелия при комнатной температуре и давлении 2 кбар выявило, что они в несколько раз отличаются, в зависимости от типа ансамбля (NVE или NVT), использованного в вычислениях. Для NVT-ансамбля наилучший результат даёт подход Ландау–Лифшица, а для микроканонического NVE-ансамбля — подход Lebowitz–Percus–Verlet. Вместе с тем в этой системе в NVT-ансамбле было установлено отличие плотности распределения температурных флуктуаций от нормальной. Было показано, что такое отличие связано с присутствием так называемых алгоритмических флуктуаций, обусловленных компьютерной реализацией алгоритма вычислений: дискретностью времени, ограниченностью вычислений по времени и т.д. Продемонстрирована принципиальная возможность согласовать слабую консервативность законов движения частиц, где энергия сохраняется в среднем, с очевидной асимметрией эволюции системы в целом с течением времени.

Ключевые слова: термодинамические флуктуации, молекулярная динамика, объёмный модуль, теплоёмкость

PACS numbers: 02.70.Ns, 05.40. – a, 05.70. – a

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.05.039902>

Содержание

1. Введение (1001).
 2. Выводы теории термодинамических флуктуаций (1002).
 3. Флуктуации во флюиде гелия при $T = 298$ К и $P = 0,2$ ГПа (1004).
 4. Заключение (1006).
- Список литературы (1007).

1. Введение

Термодинамические флуктуации являются важнейшей чертой статистической механики, восходящей к основополагающему курсу теоретической физики Ландау и Лифшица [1]. Хотя изначально представление о флуктуациях термодинамических величин (таких как температура) встречало противодействие со стороны физиков (подробнее см. [2–5]), флуктуации некоторых термодинамических свойств используются для получения различных термодинамических величин (таких как изохорная теплоёмкость и адиабатический модуль упру-

гости) в молекулярно-динамических расчётах [6–9]. В таком расчёте применяются различные подходы, обеспечивающие различные конечные значения термодинамических параметров: канонический (в термодинамическом смысле), в соответствии с курсом теоретической физики Ландау и Лифшица [1], и микроканонический, в соответствии с подходом Lebowitz–Percus–Verlet и др. [10, 11]. Разница между двумя указанными подходами (первый, как утверждается, применим к реальной физической системе, а последний — к компьютерному молекулярно-динамическому моделированию) проявляется в величине термодинамических флуктуаций идеального бoльцмановского газа, для которого последний подход предсказывает отсутствие флуктуаций термодинамических параметров, в отличие от первого. Кроме того, подход, изложенный в учебнике Ландау и Лифшица [1], обеспечивает (как будет показано ниже) самосогласованную систему термодинамических равенств, которая может быть использована для интерпретации флуктуаций, полученных в реальных экспериментах или компьютерном моделировании.

Мы должны подчеркнуть, что под термодинамическими флуктуациями мы подразумеваем нерегулярные осцилляции термодинамических величин (температуры T , объёма V , энтропии S и давления P), которые могут быть связаны с определёнными термодинамическими характеристиками образца (такими как теплоёмкость, модуль упругости и коэффициент теплового расширения). Этим они отличаются от, так сказать, кинетических флуктуаций (подобных наблюдающимся при броунов-

М.В. Кондрин^(1,*), Ю.Б. Лебедь⁽²⁾, Ю.Д. Фомин⁽¹⁾, В.В. Бражкин⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Институт ядерных исследований РАН, просп. 60-летия Октября 7а, 117312 Москва, Российская Федерация
E-mail: ^(*) mkondrin@hphi.troitsk.ru

Статья поступила 17 декабря 2024 г.,
после доработки 11 апреля 2025 г.

ском движении мелких частиц), связанных, согласно формуле Кубо [12], с некоторым кинетическим коэффициентом. Так, например, броуновское движение мелких частиц, согласно формуле Эйнштейна – Смолуховского, связано с коэффициентом диффузии и вязкостью. Вообще говоря, термодинамические флуктуации остаются до сих пор открытой проблемой, вызывавшей напряжённые споры в прошлом (см. дискуссию известных физиков Киттеля и Мандельброта про температурные флуктуации [4, 5]), поскольку экспериментального подтверждения они до сих пор не получили. Киттель считал, что температура задаётся температурой термостата. Поскольку термостат может быть сделан сколь угодно большим, а флуктуации температуры ведут себя как $1/\sqrt{N}$ (N — число частиц в системе), то отсюда следует принципиальное отсутствие флуктуаций температуры в любом сколь угодно малом объёме.

Этот спор восходит к классическим работам Гиббса и Эйнштейна [13–15] и касается фундаментальных основ статистической физики. Первым понятие термодинамических флуктуаций ввёл Гиббс в своём классическом труде [13], но в его подходе к статистической физике температура является фиксированным параметром, который флуктуировать не может. Подход Эйнштейна, получивший свое развитие в учебнике Ландау – Лифшица [14, 15], был сформулирован в работе 1910 г. и допускал флуктуации любого термодинамического параметра, в том числе и температуры. Вместе с тем, как показано в гораздо более поздней статье [16], работа Гиббса содержит предпосылки к подходу Эйнштейна, так что две указанные позиции допускают компромисс, который может быть достигнут изучением флуктуаций реликтового излучения.

Может быть, современные термодинамические исследования нанообъектов, где термодинамические флуктуации проявляются сильнее всего, но и значительно более сложны для регистрации, чем в макроскопических объектах, помогут в разрешении этой проблемы. В то же время в компьютерных симуляциях термодинамические флуктуации можно наблюдать практически "даром".

2. Выводы теории термодинамических флуктуаций

Среднеквадратичные флуктуации термодинамических величин Δx ($x = T, V, S, P$) приведены в таблице. Хотя эта таблица хорошо известна из упражнений, приведённых в учебнике Ландау и Лифшица [1], в таком компактном виде (как таблица умножения) она была скомпилирована в Wikipedia [17]. Из таблицы следует, что между различными флуктуациями термодинамических параметров существуют определённые корреляции. Можно легко обнаружить, что такие корреляции обеспечиваются двумя линейными уравнениями между флуктуациями:

$$T\Delta S = C_V\Delta T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta V, \quad (1)$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\Delta V. \quad (2)$$

Оба уравнения можно рассматривать как определения флуктуаций энтропии и давления. В этом качестве они впервые были представлены в книге Ландау и

Таблица. Среднее значение $\langle x_i x_j \rangle$ ($x_{i,j} = \Delta T, \Delta V, \Delta S, \Delta P$) термодинамических флуктуаций согласно курсу теоретической физики Ландау и Лифшица [1]. C_P и C_V — изобарическая и изотермическая теплоёмкость образца соответственно

	ΔT	ΔV	ΔS	ΔP
ΔT	$\frac{k_B}{C_V} T^2$	0	$k_B T$	$\frac{k_B}{C_V} T^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
ΔV	·	$-k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$-k_B T$
ΔS	·	·	$k_B C_P$	0
ΔP	·	·	·	$-k_B T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$

Лифшица [1]. Что касается последнего уравнения, то к нему необходимо сделать небольшое уточнение. Если мы ограничимся классическим моделированием методом молекулярной динамики, то вычислить мгновенные значения температуры (исходя из значений кинетической энергии) и давления (исходя из формулы вириала) будет несложной задачей. С другой стороны, нет простого способа рассчитать мгновенные значения объёма и энтропии. Давление и температура — интенсивные термодинамические переменные (не зависят от числа частиц), а объём и энтропия — экстенсивные — пропорциональны числу частиц, если не рассматривать эффекты поверхности и границ фаз в малых системах. Во втором случае ситуация ещё сложнее, когда мы рассматриваем малый объём в динамической системе взаимодействующих частиц (как было сделано при рассмотрении термодинамических флуктуаций в книге Ландау и Лифшица), так что даже не вполне понятно, что мы подразумеваем под флуктуациями этого малого объёма. Таким образом, приведённые выше формулы можно рассматривать как *определения* флуктуаций объёма и энтропии.

Можно показать, что обе формулы точны, т.е. они приводят к детальному балансу флуктуаций, так что оба уравнения выполняются в любой момент времени. Вычислив второй момент обоих уравнений (взяв квадрат обеих частей уравнений и вычислив его среднее значение в соответствии с таблицей), можно продемонстрировать, что он в точности равен нулю. С учётом термодинамических тождеств

$$-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,T} = B_{S,T}, \quad \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha B_T,$$

$$\frac{B_S - B_T}{B_T} = \frac{\alpha^2 B_T T V}{C_V} = \alpha \chi T = \frac{C_P - C_V}{C_V}$$

(где α — коэффициент объёмного теплового расширения, $B_{S,T}$ — адиабатический и изотермический объёмные модули, χ — коэффициент Грюнрайзена) это можно легко доказать.

Однако на первое уравнение можно взглянуть с другой стороны, поскольку его можно рассматривать как форму уравнения сохранения энергии:

$$\Delta Q = \Delta E + \Delta A, \quad (3)$$

где флуктуации тепла:

$$\Delta Q = T\Delta S \quad (4)$$

вызваны флуктуациями внутренней энергии

$$\Delta E = C_V \Delta T + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) \Delta V \quad (5)$$

и работой против внутренних флуктуаций объёма:

$$\Delta A = P \Delta V. \quad (6)$$

Энергетический баланс является точным, поэтому энергия сохраняется в каждый момент времени. На первый взгляд может показаться, что энергетический баланс допускает стационарное решение, при котором все средние значения колебаний равны нулю $\langle \Delta Q \rangle = \langle \Delta A \rangle = \langle \Delta E \rangle = 0$. И всё же мы продемонстрируем, что это невозможно.

Мы должны признать, что условие $\langle \Delta E \rangle = 0$ в принципе возможно, потому что баланс внутренней энергии управляется механическими законами, которые являются консервативными. Однако такой энергетический баланс не является точным, что может быть показано из вычислений второго момента для флуктуаций внутренней энергии:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = -k_B \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)^2 T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + k_B C_V T^2, \quad (7)$$

который не может быть сведён к термодинамическим тождествам. Это означает, что, в то время как $\langle \Delta E \rangle = 0$, $\langle \Delta E^2 \rangle \neq 0$. Такие системы мы будем называть слабо консервативными. Теперь предположим, что $\langle \Delta S \rangle = 0$ (т.е. процесс является обратимым) или $\langle \Delta Q \rangle = 0$, а именно — прямо противоположное тому, что мы намеревались доказать. Поскольку энтропия, согласно предположению, сохраняется, тогда согласно второму закону термодинамики коэффициент полезного действия термодинамических флуктуаций был бы равен КПД цикла Карно $\eta = \Delta T/T$, поэтому для работы мы выводим уравнение $\Delta A = \Delta Q \eta = \Delta S \Delta T$. Далее, взяв среднее значение уравнения (3) и приняв во внимание таблицу, мы приходим к равенству $\langle \Delta S \Delta T \rangle + \langle \Delta E \rangle = k_B T = \langle T \Delta S \rangle$. Для промежутка времени, когда температура T изменяется незначительно, мы можем заключить, что $k_B = \langle \Delta S \rangle$, что противоречит нашему первоначальному предположению. Следовательно, мы доказали, что энтропия в процессе флуктуации не может сохраняться в среднем. По сути, данный вывод почти очевиден — флуктуации сильно отличаются от цикла Карно и не могут быть сведены к конечному числу циклов Карно, поэтому они по существу не изоэнтропийны. В то же время такое простое и наглядное доказательство, что из флуктуаций следует диссипация (т.е. необратимость), нами, по всей видимости, приводится впервые.

Что является источником флуктуаций, иными словами, в чём причина слабой консервативности динамических систем? Если брать компьютерные реализации реальных динамических систем, то ответ, скорее всего, кроется в дискретности времени интегрирования дифференциальных уравнений, т.е., по всей видимости, в любом компьютерном эксперименте, подчиняющемся строго консервативным законам движения, мы будем иметь дело со слабо консервативной системой [18]. В то же время в реальных экспериментах источником необратимости могут являться, к примеру, процессы поглощения и испускания фотонов [19].

В качестве примера мы рассмотрим идеальный и почти идеальный (ван-дер-ваальсов) газы. Что происходит, когда колба с таким газом разбивается в вакууме? Газ, безусловно, начинает расширяться, но что происходит с его температурой? Для идеального газа ответ почти очевиден, поскольку взаимодействие между молекулами газа равно нулю, поэтому при расширении газа кинетическая энергия не изменяется, и, следовательно, температура также не меняется. Это также может быть показано из уравнения для флуктуаций внутренней энергии — $P(V, T)$ идеального газа линейно зависит от T , поэтому флуктуации внутренней энергии из-за флуктуаций объёма равны нулю, следовательно, чтобы сохранить в среднем равенство нулю внутренней энергии, её часть, обусловленная флуктуациями температуры, также должна быть равна нулю. Следовательно, температура не меняется. С другой стороны, объём и энтропия идеального газа при бесконечном расширении стремятся к бесконечности. Для почти идеального ван-дер-ваальсова газа вывод о постоянстве температуры газа при расширении не справедлив. Хотя $P(V, T)$ ван-дер-ваальсова газа также линейно зависит от T , но в данном случае имеется постоянный член a/V^2 , который участвует в формуле для флуктуаций внутренней энергии $\Delta E = a \Delta V/V^2 + C_V \Delta T$. При расширении газа для сохранения в среднем флуктуаций внутренней энергии член, зависящий от флуктуаций объёма, должен компенсироваться температурными флуктуациями, так что расширение газа должно сопровождаться уменьшением его температуры. В последнем случае вывод также в основном очевиден, поскольку преодоление притяжения молекул газа должно сопровождаться уменьшением их кинетической энергии, что приводит к охлаждению газа.

Мы продемонстрировали, как сохранение энергии в динамике системы, управляемой слабо консервативными законами движения частиц, может быть согласовано с очевидной асимметрией эволюции системы в целом с течением времени. Хотя внутренняя энергия в среднем может сохраняться при временной эволюции классической динамической системы, общая эволюция энтропии и объёма не является стационарной в процессе флуктуаций, поэтому средние флуктуации объёма и энтропии не равны нулю. По нашему мнению, это связано с тем фактом, что не существует вычислительно приемлемой процедуры, которая могла бы выдавать мгновенные значения энтропии и объёма в флуктуирующей системе, поэтому такие флуктуации могут быть получены только из мгновенных значений давления и температуры.

Казалось бы, указанные сложности можно обойти, разработав процедуру вычисления флуктуаций, приняв объём строго постоянным и таким образом моделируя расчёты методом молекулярной динамики в NVE-ансамблях. Это было предпринято в упоминавшейся выше работе Lebowitz–Percus–Verlet [10] в микростатическом ансамбле. Для среднеквадратичной флуктуации температуры (которую можно получить из приведённых в работе [11] формул для флуктуаций кинетической энергии) имеет место формула:

$$\Delta T^2 = \frac{2T^2}{3N} \left(1 - \frac{3k_B N}{2C_V} \right). \quad (8)$$

Формулы для $\langle \Delta P^2 \rangle$ и $\langle \Delta P \Delta T \rangle$ более сложны, и поэтому мы их не приводим (их можно посмотреть в той же работе [11]), но формула (8) замечательна в том

отношении, что для мономолекулярного идеального газа с $C_V = (3/2)Nk_B$ она очевидно предсказывает отсутствие температурных флуктуаций. В принципе, это проверяемое утверждение. Хотя смоделировать идеальный газ в компьютерном эксперименте невозможно, но можно взять систему, достаточно близкую к идеальному газу, с теплоёмкостью, близкой к $3k_B N/2$. Такой системой может быть гелий при комнатной температуре и давлении 2 кбар.

3. Флуктуации во флюиде гелия при $T = 298$ К и $P = 0,2$ ГПа

Для этой цели воспользуемся данными, приведёнными в работе [20], где симуляция смеси гелий – аргон сравнивалась с полученными ранее экспериментальными данными. Одна из предельных точек — чистый гелий — моделировалась с помощью потенциала Леннарда-Джонса с параметрами, подогнанными под моделируемую систему (смесь аргон – гелий), с целью получить согласие теоретических и экспериментальных результатов. Компьютерный эксперимент выполнялся с помощью популярного пакета молекулярной динамики LAMMPS [21, 22]. Симуляция производилась в NVT-ансамбле с термостатом Нозе – Гувера в системе, состоящей из 32000 атомов. Шаг по времени составлял 1 фс, сбор данных производился в течение 50×10^6 шагов с периодичностью в 500 шагов. Было установлено, что удельная теплоёмкость (хорошо совпадающая с экспериментальным значением) составляет $\approx 1,65k_B$ на атом, т.е. система достаточно близка к идеальному газу. Легко убедиться, что флуктуации температуры для такой системы, полученные из таблицы (согласно Ландау – Лифшицу [1]) и формулы (8) (согласно Lebowitz – Percus – Verlet [10]), будут различаться почти в 15 раз (второе значение будет меньше).

Если говорить неформально, то LAMMPS мы использовали в режиме чёрного ящика — на вход подавали исходные данные (число частиц, объём ячейки, требуемую температуру, шаг интегрирования, координаты и скорости частиц), на выходе получали мгновенные температуру, давление и внутреннюю энергию. LAMMPS — фактически стандарт молекулярной динамики, тем более это пакет с открытым исходным кодом, так что думаем, что вычисление всех указанных параметров он производит корректно (по крайней мере, насколько возможно в молекулярной динамике). Температуру он вычисляет из средней кинетической энергии (по закону равнораспределения), а давление — по формуле вириала, т.е. температура здесь представляет собой фактически кинетическую энергию всех частиц в вычислительной ячейке (объёме). Все выходные значения (включая внутреннюю энергию) флуктуируют вокруг равновесных значений. Что будет, если вместо NVT использовать NVE-ансамбль? Принципиально это ничего не меняет — внутренняя энергия флуктуирует и в NVE-ансамбле (точно так же, как флуктуирует температура в NVT-ансамбле), но в NVE-ансамбле относительная флуктуация энергии существенно меньше ($\Delta E/E \approx 10^{-6}$), чем в NVT-ансамбле ($\Delta E/E \approx 10^{-2}$). Именно по данной причине в первом случае для анализа температурных флуктуаций можно использовать подход Lebowitz – Percus – Verlet.

Для того чтобы сравнить данные, полученные в компьютерной симуляции, с теоретическими предска-

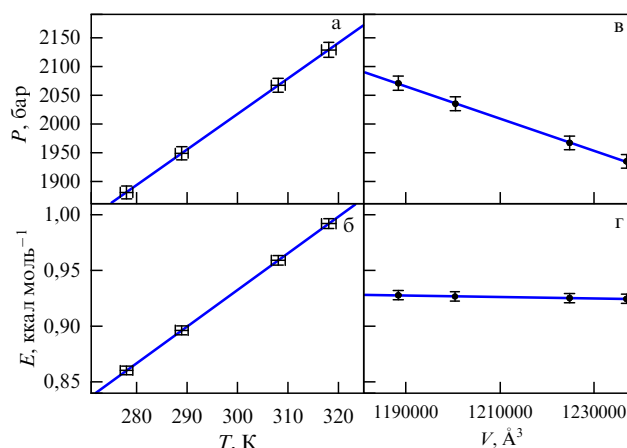


Рис. 1. Вычисление производных термодинамических величин $(\partial P/\partial T)_V$ (а), $(\partial E/\partial T)_V$ (б) (при фиксированном $V = 1188 \text{ нм}^3$) и $(\partial P/\partial V)_T$ (в), $(\partial E/\partial V)_T$ (г) (при фиксированном $T = 298$ К) в газобразном гелии вблизи $T = 298$ К и $P = 0,2$ ГПа.

ниями, необходимо знать несколько значений производных термодинамических величин, для чего требуется осуществить вычисления внутренней энергии и давления вдоль изохоры и изотермы в окрестности исследуемой точки, после чего процедурой конечно-разностного дифференцирования получить оценки требуемых производных. Хотя значения вычисляются вдоль изотермы и изохоры, к изобарическим и адиабатическим значениям параметров (используемых для теоретической оценки величины флуктуаций) можно перейти, воспользовавшись упомянутым ранее термодинамическим тождеством:

$$\frac{B_S - B_T}{B_T} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{(\partial P/\partial T)_V^2 T V}{C_V B_T}. \quad (9)$$

Процедура вычисления производных термодинамических параметров проиллюстрирована на рис. 1, где также приведена оценка среднеквадратичных отклонений внутренней энергии, температуры и давления, полученных в симуляциях. Из приведённых графиков можно оценить $(\partial P/\partial T)_V$, $(\partial E/\partial T)_V$ и $(\partial P/\partial V)_T$. Примерное равенство производной $(\partial E/\partial V)_T$ нулю также иллюстрирует близость рассматриваемой системы к идеальному газу.

Приведём значения термодинамических флуктуаций, полученных в симуляции в NVT-ансамбле, и (в скобках) предсказанные значения, согласно Ландау – Лифшицу: $\langle \Delta T^2 \rangle = 1,75(1,67 \pm 0,1) \text{ К}^2$, $\langle \Delta P^2 \rangle = 150(179 \pm 10) \text{ бар}^2$, $\langle \Delta T \Delta P \rangle = 6,5(10 \pm 1) \text{ бар К}$. Как видно, во всех трёх случаях предсказания теории примерно соответствуют наблюдаемым в компьютерных экспериментах величинам флуктуаций. В NVE-ансамбле в симуляциях получаются значения $\langle \Delta T^2 \rangle = 0,18 \text{ К}^2$, т.е. существенно меньше, чем в NVT-ансамбле, но, тем не менее, в 1,5 раза больше, чем следует из формулы (8). Из этого наблюдения также следует необходимость учёта флуктуаций объёма для корректного вычисления флуктуаций внутренней энергии в NVT/NVE-ансамблях.

В работе [23] рассматривалась проблема термодинамических флуктуаций в NVT-ансамбле, где объём считается фиксированной величиной. Для флуктуаций $\langle \Delta T^2 \rangle$

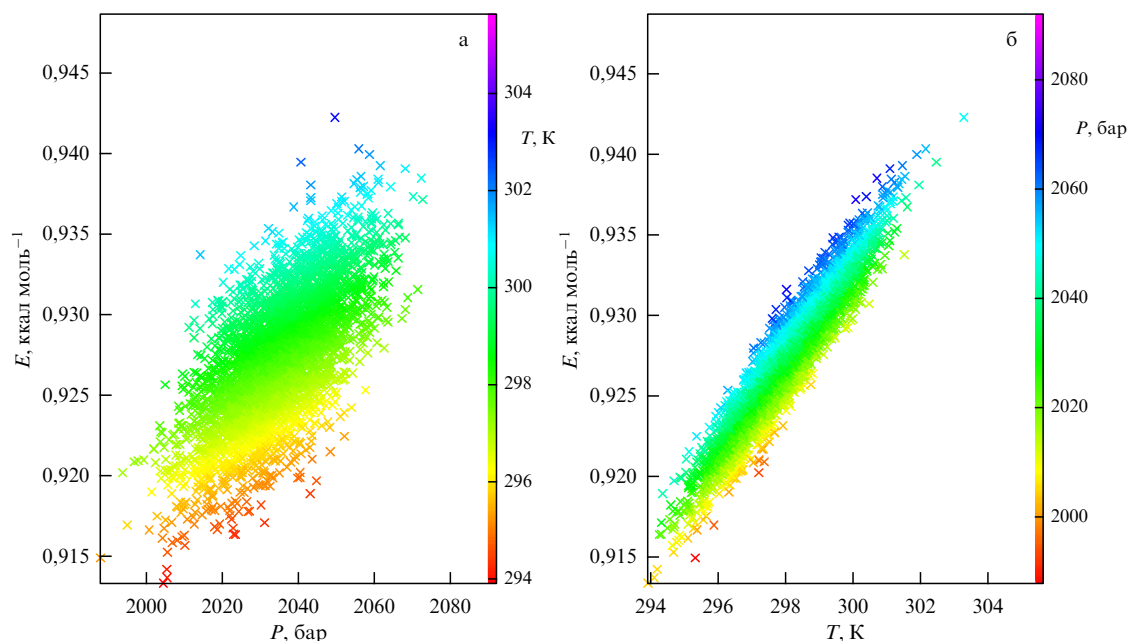


Рис. 2. Флуктуации внутренней энергии E в зависимости от флуктуаций давления P (а) и температуры T (б). Из графиков должна быть очевидна линейная зависимость $E = f(T)$ ($E = f(P)$) при фиксированном $P(T)$ соответственно.

и $\langle \Delta T \Delta P \rangle$ получены значения, совпадающие с результатами подхода Ландау – Лифшица (который в работе [23] рассматривался как эквивалентный задаче термодинамических флуктуаций в NPT-ансамбле), однако для флуктуаций давления была получена формула:

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2. \quad (10)$$

Нетрудно убедиться, что данная формула в нашем случае даёт существенно заниженные значения для $\langle \Delta P^2 \rangle = 64 \text{ бар}^2$. Это также свидетельствует, что номинально фиксированный объём в NVT-вычислениях также подвержен флуктуациям.

При оценке флуктуаций внутренней энергии часто используют "усечённую" формулу, зависящую только от флуктуаций температуры, $\langle \Delta E^2 \rangle = k_B C_V T^2$ (см., например, [6], где эта формула даётся со ссылкой на известный учебник [7]). Такая же формула предлагается в работе [23] для флуктуаций энергии в NVT-ансамбле. То есть в данном случае по умолчанию предполагается, что флуктуации объёма в компьютерном эксперименте равны нулю и ими можно пренебречь. Флуктуации объёма в NVT/NVE-ансамблях — сложный вопрос, хотя в NPT-ансамбле мгновенные значения объёма вычисляются. Ранее в нашей работе [9] было установлено, что в двумерной леннард-джонсовской системе вблизи перехода жидкость – кристалл теплоёмкости, полученные из флуктуаций температуры и внутренней энергии, существенно различаются (первая даёт заниженные, а вторая — завышенные значения). Однако в указанном случае мы пренебрегали флуктуациями объёма. В системе же гелия при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 0,2 \text{ ГПа}$ ситуация обратная, и теплоёмкость, полученная из флуктуаций внутренней энергии, $C_V = 1,58 k_B$, незначительно, но ниже, чем "истинная" теплоёмкость (в пересчёте на атом). В данном случае в примерно идеальном гелии флуктуациями объёма при расчёте термодинамических величин можно

было бы пренебречь из-за примерного равенства $(\partial E / \partial V)_T \approx 0$. Если подходить к флуктуациям энергии (получаемой в симуляциях в NVT-ансамбле) с формулами из Ландау – Лифшица [1], то, чтобы описать флуктуации энергии, одной флуктуирующей температуры мало, должны также быть и флуктуации объёма. Из формул флуктуаций энергии (5) и давления (2) можно исключить флуктуации объёма, тогда флуктуации энергии будут зависеть от флуктуаций давления и температуры. Именно это наблюдается в компьютерных симуляциях в NVT-ансамбле! Для иллюстрации на рис. 2 показаны флуктуации энергии во флюиде гелия в одной точке, из которых должна быть очевидна линейность внутренней энергии по T и P . Таким образом, следует вывод, что при использовании формулы для флуктуаций внутренней энергии для вычисления теплоёмкости необходимо учитывать флуктуации объёма.

Вместе с тем, как видно из рис. 1, подгонка средних значений термодинамических величин даёт, на первый взгляд, существенно более точные значения термодинамических параметров, чем следует из оценок с учётом флуктуаций (в данной системе они дают относительную погрешность $\Delta T / T \approx \Delta P / P \approx 1 / \sqrt{N}$). Казалось бы, это позволяет вспомнить центральную предельную теорему, утверждающую, что для выборки из K значений случайной величины со среднеквадратичным отклонением σ^2 , с ростом значения K распределение среднего значения выборки будет стремиться к нормальному распределению с среднеквадратичным отклонением σ^2 / K . Последнее позволяет подменить понятия и за "точность измерения" случайной величины принять дисперсию среднего значения её выборки, которая в $\sqrt{K}$ раз меньше. Помимо того что такой подход, невзирая на величину шума в системе, позволяет для достаточно большой выборки сделать "точность" сколь угодно близкой к нулю, против него можно выдвинуть возражения принципиального характера. Действительно, чем примечательно среднее значение выборки, что его принимают равным

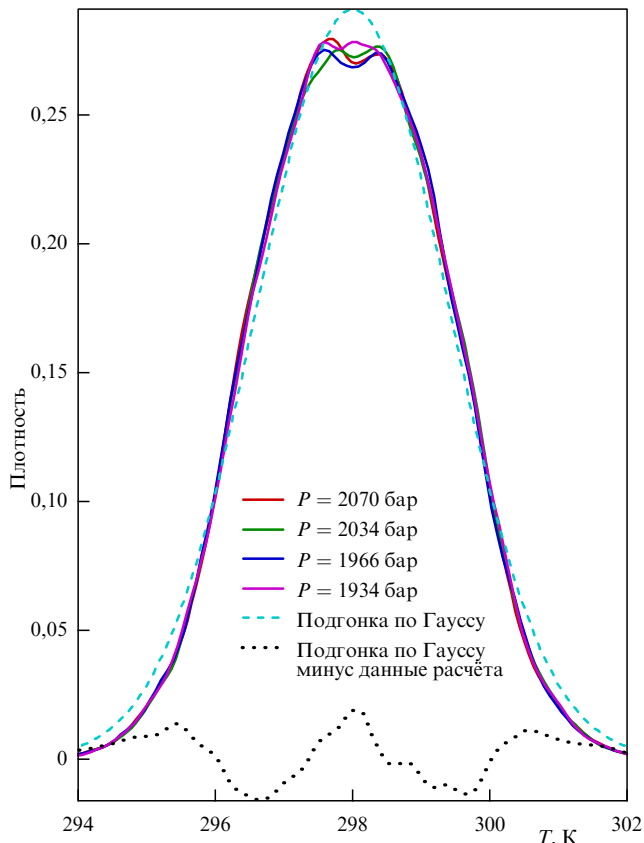


Рис. 3. Плотность распределения флуктуаций температуры в четырёх изотермических симуляциях при $T = 298$ К и различных давлениях (сплошные кривые). Штриховая кривая — подгонка под нормальное распределение кривой, полученной при $P = 1934$ атм. Пунктирная кривая — разность значений, полученных в симуляции, и их подгонки под нормальное распределение.

"истинному значению" случайной величины? Если задуматься над ответом, то можно выдвинуть предположение, что такой выбор базируется на интуитивной гипотезе о симметричном распределении шумов в системе, благодаря чему, переходя к среднему значению, мы можем таким образом отфильтровать шум. Хотя в учебнике Ландау–Лифшица и показано, что термодинамические флуктуации распределены симметрично (и, более того, нормально), но, вообще говоря, имея на руках достаточно обширную статистику, это утверждение можно подвергнуть "экспериментальной проверке". Мы проделаем такую проверку для флуктуаций температуры в гелии при тех же условиях (см. рис. 3, где показана плотность распределения флуктуаций при четырёх значениях давления и номинальной температуре 298 К). Плотность распределения вычислялась с помощью функции `density` с параметрами по умолчанию из популярного статистического программного пакета R [24]. Видно, что во всех четырёх случаях среднее значение близко к 298 К, но плотность распределения заметно отличается от гауссова закона (на рис. 3 для одного из значений плотности приведена подгонка под гауссову кривую). На рисунке 3 также приведена разница между смоделированными данными и их подгонкой, из которой очевидна не только "негауссовость" исходных данных, но и присутствие небольшой, но заметной асимметрии плотности распределения. Таким образом, при переходе ко всё более обширной выборке мы рано

или поздно столкнёмся с подобной асимметрией плотности распределения. Всё это демонстрирует, что центральная предельная теорема требует известной доли осторожности (и скептицизма!) в своём применении.

В качестве иллюстрации многозначности понятия среднего значения в асимметричных распределениях приведём ещё один пример, касающийся идеального газа и распределения скоростей в нём. Как известно, распределение скоростей в нём подчиняется (асимметричному) закону Максвелла. Но на какую асимптотику выходят спектры возбуждения скоростей фононов в флюидах при высоких температурах и больших волновых векторах? Правильный ответ, полученный компьютерной симуляцией в работе [25], — на наиболее вероятную $v_p = \sqrt{2k_B T/m}$ (а вовсе не на среднюю). Это ещё раз подчёркивает необходимость осторожности применения центральной предельной теоремы для асимметричных распределений вероятности. Интересно также отметить, что отличие от нормального распределения строго доказывается для одномерных цепочек случайных сопротивлений [26], что также опровергает широко распространённое мнение о якобы "универсальности" гауссова закона.

Примирить выводы теории, изложенной в учебнике Ландау–Лифшица, касающиеся нормальности распределения флуктуаций температуры, с наблюдаемой в компьютерном эксперименте очевидной негауссовостью термических флуктуаций можно с помощью привлечения концепции алгоритмических флуктуаций, высказанной в работе [9]. Алгоритмические флуктуации, по определению, обусловлены факторами, связанными с компьютерной реализацией алгоритма вычислений, как то: дискретностью времени, ограниченностью вычислений по времени и т.д. Ранее схожие суждения высказывались в работе [18], где для описания эффектов, связанных с этими ограничениями, использовалось понятие К-энтропии. Вместе с тем наши вычисления показывают, что уменьшение шага интегрирования по времени приводит к качественному изменению функции распределения термических флуктуаций. Так, для шага интегрирования 0,1 и 0,5 фс распределение становится ближе к нормальному по сравнению с показанным на рис. 3, хотя среднеквадратичное отклонение флуктуаций остаётся практически неизменным. Это свидетельствует о том, что алгоритмические флуктуации температуры (которые ожидаемо увеличиваются с ростом шага интегрирования) имеют в нашей системе функцию распределения, отличную от нормальной, так что понятие энтропии к ним, по всей видимости, неприменимо. В то же время для корректного выделения вклада от алгоритмических флуктуаций требуется сравнительный анализ поведения флуктуаций от шага интегрирования, что может оказаться (как подсказывает наш опыт) весьма затратной по времени процедурой. Хорошей новостью является тот факт, что функция распределения флуктуаций не зависит от полного времени интегрирования, так что общее представление о функции распределения можно получить интегрированием на достаточно коротких дистанциях.

4. Заключение

В работе исследуются два подхода для изучения термодинамических флуктуаций в компьютерных симуляциях: один — основанный на теории, изложенной в учебнике

Ландау–Лифшица [1], которая предполагает (как показано в настоящей работе) самосогласованное решение проблемы, и второй — развитый в работах Lebowitz–Percus–Verlet и др. [10, 11], предназначенный для ограниченного класса задач компьютерных симуляций методом классической молекулярной динамики. Исследования флуктуаций в молекулярно-динамической симуляции флюида гелия при комнатной температуре и давлении 2 кбар обнаружили, что они в несколько раз отличаются, в зависимости от типа ансамбля (NVE или NVT), использованного в вычислениях. Для NVT-ансамбля наилучший результат даёт подход Ландау–Лифшица, а для микроканонического NVE-ансамбля — подход Lebowitz–Percus–Verlet. Вместе с тем, в этой системе в NVT-ансамбле для функции распределения температурных флуктуаций было установлено отличие от нормального распределения. Было показано, что такое различие связано с присутствием так называемых алгоритмических флуктуаций, обусловленных компьютерной реализацией алгоритма вычислений: дискретностью времени, ограниченностью вычислений по времени и т.д. Продемонстрирована принципиальная возможность согласовать слабую консервативность (где энергия сохраняется в среднем) законов движения частиц с очевидной асимметрией эволюции системы в целом с течением времени.

Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Pitaevskii L P, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)
2. Hickman J, Mishin Y *Phys. Rev. B* **94** 184311 (2016)
3. Kittel C *Am. J. Phys.* **41** 1211 (1973)
4. Kittel C *Phys. Today* **41** (5) 93 (1988)
5. Mandelbrot B B *Phys. Today* **42** (1) 71 (1989)
6. Tsiok E N et al. *Soft Matter* **16** 3962 (2020)
7. Frenkel D, Smit B *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* 2nd ed. (San Diego: Academic Press, 2002)
8. Быстрый Р Г и др. *Теплофизика высоких температур* **52** 494 (2014); Bystryi R G et al. *High Temp.* **52** 475 (2014)
9. Kondrin M V, Lebed Y B, arXiv:2312.13775; *Nanosystems Phys. Chem. Math.* **16** (4) 450 (2025) in press
10. Lebowitz J L, Percus J K, Verlet L *Phys. Rev.* **153** 250 (1967)
11. Ray J R, Graben H W *Mol. Phys.* **43** 1293 (1981)
12. Kubo R *Rep. Prog. Phys.* **29** 255 (1966)
13. Gibbs J W *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (New York: C. Scribner's Sons, 1902)
14. Einstein A *Ann. Physik* **338** 1275 (1910)
15. Рудой Ю Г, Суханов А Д *УФН* **170** 1265 (2000); Rudoi Yu G, Sukhanov A D *Phys. Usp.* **43** 1169 (2000)
16. Суханов А Д, Рудой Ю Г *УФН* **176** 551 (2006); Sukhanov A D, Rudoi Yu G *Phys. Usp.* **49** 531 (2006)
17. "Thermal fluctuations", Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_fluctuations
18. Норман Г Э, Стегайлов В В *Математическое моделирование* **24** (6) 3 (2012); Norman G E, Stegailov V V *Math. Models Comput. Simul.* **5** 305 (2013)
19. Ланкин А В, Норман Г Э *Новости, основания и проблемы квантовой механики. Неокопенгагенская парадигма* (М.: Физматлит, 2023)
20. Fomin Yu D et al. *Phys. Scr.* **100** 075914 (2025)
21. Plimpton S J. *Comput. Phys.* **117** 1 (1995)
22. Plimpton S et al., LAMMPS Stable release 29 September 2021 (2021) <https://doi.org/10.5281/zenodo.6386596>
23. Mishin Y *Ann. Physics* **363** 48 (2015)
24. The R Core Team "R: A language and environment for statistical computing" (2012) ISBN 3-900051-07-0
25. Wang L et al. *Sci. Rep.* **9** 755 (2019)
26. Suslov I M, arXiv:2407.03371

On the problem of thermodynamic fluctuations in computer simulations

M.V. Kondrin^{(1,*), Yu.B. Lebed⁽²⁾, Yu.D. Fomin⁽¹⁾, V.V. Brazhkin⁽¹⁾}

⁽¹⁾ Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Institute for Nuclear Research, Russian Academy of Sciences, prosp. 60-letiya Oktyabrya 7a, 117312 Moscow, Russian Federation
E-mail: ^(*) mkondrin@hppi.troitsk.ru

We discuss two approaches to studying thermodynamic fluctuations in computer simulations. The first is based on the theory presented in Landau and Lifshitz's textbook, which assumes a self-consistent solution to the problem, and the second, developed by Lebowitz–Percus–Verlet, et al., is suitable for a limited class of computer simulations based on the classical method of molecular dynamics. The study of fluctuations in a molecular dynamics simulation of helium fluid at room temperature and a pressure of 2 kbar reveals that they differ by several times depending on the type of ensemble (NVE or NVT) used in the computations. For the NVT ensemble, the best result is given by the Landau–Lifshitz approach, and for the microcanonical NVE ensemble, by the Lebowitz–Percus–Verlet approach. At the same time, the NVT ensemble in this system is shown to have a distribution density of temperature fluctuations different from the normal one. This difference is associated with the presence of so-called algorithmic fluctuations caused by the computer implementation of the calculation algorithm: discreteness of time, limited computation time, etc. The fundamental possibility of reconciling the weakly conservative laws of particle motion, where energy is conserved on average, with the manifest asymmetry of the time evolution of the system as a whole is demonstrated.

Keywords: thermodynamic fluctuations, molecular dynamics, bulk moduli, specific heat

PACS numbers: 02.70.Ns, **05.40. – a**, **05.70. – a**

Bibliography — 26 references

Received 17 December 2024, revised 11 April 2025

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (9) 1001 – 1007 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (9) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.05.039902>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.05.039902>