

IX.
KLASYCZNA DYNAMIKA
MOLEKULARNA

1 Wprowadzenie do metod symulacji komputerowych dla klasycznych układów wielu cząstek

Rozważamy układ N cząstek, podlegających prawom fizyki klasycznej. Zakładamy, że cząstki są punktowe, posiadają jednakowe masy, a ich oddziaływania wzajemne dają się opisać za pomocą dwu- lub trójciałowych potencjałów efektywnych. Zakładamy ponadto, że ruch cząstek odbywa się zgodnie z prawami mechaniki klasycznej (np. według zasad dynamiki Newtona).

Klasyczne równania ruchu rozwiązywane są przy użyciu różnicowych metod numerycznych i współczesnych komputerów z dowolną żądaną dokładnością. Stanowi to podstawę do przeprowadzania **symulacji komputerowych czyli eksperymentów komputerowych**.

Symulacje komputerowe posiadają następującą rolę poznawczą:

- (1) dają możliwość potwierdzenia słuszności teorii przez porównanie jej przewidywań z rzeczywistym doświadczeniem,
- (2) umożliwiają przeprowadzenie **doświadczenia wirtualnego (symulacji komputerowej)** wtedy, gdy doświadczenie realne jest trudne lub niemożliwe do wykonania z powodu zbyt wysokich kosztów lub niebezpieczeństwa dla życia człowieka.

W celu przedyskutowania podstaw symulacji komputerowych metodami dynamiki molekularnej rozważmy opis układu N cząstek o f stopniach swobody, zgodny z prawami **klasycznej mechaniki statystycznej**. W opisie statystycznym interesują nas **wartości średnie** dynamicznych wielkości fizycznych pozwalające na wyznaczenie odpowiednich **funkcji termodynamicznych**.

Zakładamy, że

$$f = 3N .$$

W klasycznej mechanice statystycznej stan układu w chwili t jest określony przez podanie współrzędnych uogólnionych $Q = (q_1, \dots, q_f)$ i pędów uogólnionych $P = (p_1, \dots, p_f)$ punktu S w $2f$ -wymiarowej przestrzeni fazowej, czyli

$$S = (Q, P) = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) .$$

Zamiast pędów P możemy wprowadzić prędkości uogólnione \dot{Q} , co prowadzi do równoważnego opisu stanu układu w przestrzeni współrzędnych uogólnionych Q i prędkości uogólnionych $\dot{Q} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f)$. Wprowadzamy zatem punkt

$$S' = (Q, \dot{Q}) = (q_1, \dots, q_f, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f) .$$

Zachodzi przy tym równoważność

$$S \equiv S' .$$

Rozważmy dowolną wielkość dynamiczną $A = A(Q, P)$, którą możemy wyznaczyć w pomiarze. Oznaczmy symbolem Ω objętość przestrzeni fazowej dostępnej dla rozważanego układu. Elementem objętości przestrzeni fazowej jest

$$d\Omega = dQdP = d^f q d^f p = d^{3N} q d^{3N} p .$$

Średnią względem zespołu wielkości dynamicznej A definiujemy jako

$$\langle A \rangle \stackrel{def}{=} \frac{1}{Z} \int_{\Omega} dQdP A(Q, P) f(Q, P), \quad (1)$$

gdzie $f(Q, P)$ jest **funkcją rozkładu**, natomiast Z jest **sumą statystyczną**, zwaną inaczej **funkcją rozdziału** lub **funkcją partycji**.

We wzorze (1) występuje **suma statystyczna** zdefiniowana jako

$$Z \stackrel{def}{=} \int_{\Omega} dQdP f(Q, P), \quad (2)$$

która służy do unormowania rozkładu prawdopodobieństwa.

Jak widać ze wzoru (1) dla układów o wielu stopniach swobody pojawia się **problem obliczania całek wielowymiarowych**. Całki takie możemy obliczać bezpośrednio metodami Monte Carlo, co prowadzi do **stochastycznego podejścia** do problemów symulacji komputerowych.

Na tym wykładzie zajmiemy się **metodami deterministycznymi** symulacji komputerowych. Na stosowaniu tych metod opiera się **klasyczną dynamiką molekularną**.

Metody deterministyczne polegają na bezpośredniej symulacji dynamiki układu za pomocą rozwiązywania równań ruchu. Numeryczne rozwiązania równań ruchu służą do obliczenia **średniej względem czasu** wielkości dynamicznej A , która zdefiniowana jest jako

$$\bar{A}(t) \stackrel{def}{=} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t dt' A(Q(t'), P(t')). \quad (3)$$

Jednakże wynikiem pomiaru wielkości termodynamicznej jest średnia po zespole $\langle A \rangle$, a nie średnia po czasie \bar{A} .

Powstaje zatem pytanie: Czy i kiedy średnia po czasie (3) jest równa średniej po zespole (1)?

Odpowiedź na to pytanie podaje tzw. **twierdzenie ergodyczne** (dawniej hipoteza ergodyczna), które mówi, że dla nieskończenie długiego czasu t obie średnie są sobie równe.

Matematyczne sformułowanie twierdzenia ergodycznego

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{A}(t) = \langle A \rangle. \quad (4)$$

W symulacjach komputerowych nie jest jednak możliwe wykonanie rachunków dla $t \rightarrow \infty$. Możemy jednak argumentować, że dla odpowiednio długiego **czasu obserwacji** t_{obs} zachodzi przybliżony związek

$$\bar{A}(t_{obs}) \simeq \langle A \rangle. \quad (5)$$

Pojawia się kolejne pytanie: Co oznacza "odpowiednio długi czas obserwacji"?

Odpowiedź na to pytanie zależy od rozważanego układu fizycznego. Np. dla układu molekuł może to być czas znacznie dłuższy od średniego czasu pomiędzy zderzeniami, czyli $t \gg \sim 10^{-14}$ s. W tym przypadku warunek odpowiednio długiego czasu obserwacji jest łatwy do zrealizowania.

Nie to trudne również dla dowolnego innego układu. Dla dowolnego rozważanego układu zawsze można wprowadzić odpowiednią **zmianę skali czasu** poprzez dogodny wybór jednostek. W ten sposób warunek odpowiednio długiego czasu obserwacji t_{obs} może być stosunkowo łatwo osiągnięty.

Ogólny algorytm metod deterministycznych dynamiki molekularnej

Rozwiązujemy równania ruchu mechaniki klasycznej; mogą to być równania Newtona, Hamiltona lub Lagrange'a.

Postępujemy przy tym następująco:

- (i) Zadajemy warunki początkowe, czyli

$$Q_0 = Q(0), \quad \dot{Q}_0 = \dot{Q}(0).$$

- (ii) Obliczamy siły i konstruujemy układ równań ruchu.

- (iii) Wprowadzamy siatkę chwil czasu, czyli

$$t_n = nh \quad (n = 0, 1, \dots)$$

i całkujemy układ równań ruchu posuwając się do przodu w czasie.

- (iv) Obliczamy średnią po czasie interesującej nas wielkości dynamicznej dla odpowiednio długiego czasu t_{obs} .

Uwaga W kroku (iv) obliczana jest właściwie tzw. **średnia po trajektorii**. W dalszym ciągu podamy jej definicję oraz sposób jej obliczania i pokażemy, kiedy będziemy mogli ją utożsamić ze średnią po czasie.

2 Podstawy dynamiki molekularnej

Celem naszym jest znalezienie trajektorii N cząstek w przestrzeni położenia. Rozważmy układ N jednakowych cząstek numerowanych wskaźnikami i , gdzie $i = 1, \dots, N$.

Rozważane cząstki podlegają równaniom ruchu mechaniki klasycznej, które przyjmujemy w postaci równań Newtona

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i. \quad (6)$$

W równaniach (6) m jest masą cząstki, \mathbf{r}_i jest wektorem położenia cząstki i -tej, a \mathbf{F}_i jest siłą działającą na cząstkę i -tą. Układ (6) równań różniczkowych 2. rzędu zastępujemy układem równań różniczkowych 1. rzędu o postaci

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (7)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{1}{m} \mathbf{F}_i . \quad (8)$$

Jeżeli w układzie działają wyłącznie dwucząstkowe siły wewnętrzne, to siła działająca na i -tą cząstkę jest wypadkową sił dwucząstkowych

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} , \quad (9)$$

gdzie $\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij})$ jest siłą, z jaką cząstka j -ta działa na cząstkę i -tą, przy czym $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

W dalszym ciągu wygodnie jest przyjąć następujące założenia:

(1) Siły są potencjalne, czyli

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = -\nabla_i U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) , \quad (10)$$

gdzie $U(\mathbf{r})$ jest energią potencjalną oddziaływania pary cząstek ij .

(2) Siły są centralne, czyli

$$U(\mathbf{r}) = U(|\mathbf{r}|) = U(r) , \quad (11)$$

gdzie $r = |\mathbf{r}|$. Wtedy

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = -\frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} . \quad (12)$$

Ze względu na zasięg rozróżniamy dwa rodzaje sił:

(1) **Siły długi-zasięgowe**, których wartość $f = |\mathbf{f}|$ dla $r_{ij} \rightsquigarrow \infty$ maleje nie szybciej niż

$$f \sim \frac{1}{r_{ij}^2} .$$

Przykładami tych sił są **siły kulombowskie** (np. w naładowanej plazmie) i **siły grawitacyjne** (np. w układach planetarnych i galaktykach).

(2) **Siły krótko-zasięgowe**, które przy $r_{ij} \rightsquigarrow \infty$ zanikają szybciej niż $1/r_{ij}^2$.

W symulacjach metodami klasycznej dynamiki molekularnej najczęściej stosowane są siły krótko-zasięgowe, które wynikają z potencjału Lennarda-Jonesa.

3 Numeryczny algorytm całkowania równań ruchu

W dynamice molekularnej najczęściej stosowany jest algorytm Verleta w formie prędkościowej. Przypomnijmy teraz ten algorytm.

Dla cząstki i -tej wektory położenia, prędkości i siły zapisujemy odpowiednio jako $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, $\mathbf{v}_i = (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$ i $\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) = (f_x(\mathbf{r}_{ij}), f_y(\mathbf{r}_{ij}), f_z(\mathbf{r}_{ij}))$.

Rozważmy składową x -ową przesunięcia. Dla potencjału Lennarda-Jonesa otrzymujemy

$$f_x(\mathbf{r}_{ij}) = -\frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \frac{dU}{dr_{ij}}, \quad (13)$$

czyli

$$f_x(\mathbf{r}_{ij}) = 48(x_i - x_j) \left(\frac{1}{r_{ij}^{14}} - \frac{1}{2r_{ij}^8} \right), \quad (14)$$

gdzie przyjęliśmy σ jako jednostkę długości, ε jako jednostkę energii. A zatem jednostką siły jest ε/σ .

Przypominamy algorytm Verleta dla ruchu w kierunku osi x

$$x_i(t+h) = x_i(t) + v_{xi}(t)h + \frac{1}{2}a_{xi}(t)h^2, \quad (15)$$

$$v_{xi}(t+h) = v_{xi}(t) + \frac{h}{2}[a_{xi}(t) + a_{xi}(t+h)], \quad (16)$$

gdzie a_{xi} jest składową x -ową przyspieszenia cząstki i -tej, którą obliczamy według wzoru

$$a_{xi} = \frac{F_{xi}}{m} = \frac{1}{m} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N f_x(\mathbf{r}_{ij}). \quad (17)$$

We wzorze (17) sumowanie należy przeprowadzić po wszystkich $(N-1)$ pozostałych cząstkach.

Całkowitą energię potencjalną układu N cząstek obliczamy jako sumę po wszystkich różnych parach cząstek

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{ij}, \quad (18)$$

gdzie $U_{ij} = U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ jest energią potencjalną oddziaływania pary cząstek (i, j) .

Suma podwójna we wzorze (18) zawiera $(1/2)N(N-1)$ wyrazów. Jest to liczba różnych par cząstek w układzie.

Liczba ta determinuje całkowity czas symulacji.

4 Warunki brzegowe

W symulacjach metodami dynamiki molekularnej zwykle jesteśmy zainteresowani wyznaczeniem tzw. **objętościowych własności fizycznych** układu N cząstek, tzn. własności niezależnych od powierzchni. W celu oszacowania wpływu powierzchni wyznaczmy stosunek liczby cząstek N_{pow} w pobliżu powierzchni do całkowitej liczby cząstek N w układzie. Jeżeli układ cząstek umieszczony jest w kulistym naczyniu o promieniu R , to

$$\eta = \frac{N_{pow}}{N} = \frac{4\pi R^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{3}{R}. \quad (19)$$

Gęstość cząstek, czyli liczba cząstek w jednostce objętości, określona jest jako

$$\varrho = \frac{N}{(4/3)\pi R^3} . \quad (20)$$

Dla ustalonej gęstości promień kuli wynosi

$$R = \left(\frac{3N}{4\pi\varrho} \right)^{1/3} . \quad (21)$$

Ostatecznie dla $\varrho = \text{const}$ ułamek całkowitej liczby cząstek znajdujących się w pobliżu powierzchni jest rzędu

$$\eta \sim N^{-1/3} . \quad (22)$$

W realnych układach $N \sim 10^{23}$, a więc $\eta \simeq 10^{-8}$ i jest zanedbywalnie małe. Natomiast w symulacjach komputerowych uwzględniana jest zwykle liczba cząstek N od $N \simeq 10^3$ do $N \simeq 10^6$. Liczby te odpowiadają wartościom $\eta \simeq 0.1$ oraz $\eta \simeq 0.01$. Wartości te nie są do zaniebdania.

W symulacjach metodami dynamiki molekularnej w celu usunięcia (lub zminimalizowania) wpływu powierzchni nakładamy na układ **periodyczne warunki brzegowe**. Oznaczają one, że układ N cząstek jest umieszczony w **komórce podstawowej** (na ogół w formie sześcianu) o objętości $\Omega = L^3$, gdzie L jest krawędzią sześcianu. Wtedy każda współrzędna cząstki przyjmuje wartości z przedziału $[0, L)$, np. $x_i \in [0, L)$.

Dla dowolnej mierzalnej wielkości A formułujemy periodyczne warunki brzegowe następująco:

$$A(\mathbf{r} + n_1 L \mathbf{e}_x + n_2 L \mathbf{e}_y + n_3 L \mathbf{e}_z) = A(\mathbf{r}) , \quad (23)$$

gdzie n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi.

W postaci równoważnej

$$A(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = A(\mathbf{r}) , \quad (24)$$

gdzie $\mathbf{R}_n = n_1 L \mathbf{e}_x + n_2 L \mathbf{e}_y + n_3 L \mathbf{e}_z$, przy czym $n = (n_1, n_2, n_3)$. Zgodnie z periodycznymi warunkami brzegowymi wielkość dynamiczna A nie zmienia się przy zmianie położenia o wektor \mathbf{R}_n , przy czym wskaźnik n przebiega nieskończony zbiór wartości. Tak więc zgodnie z (24) sześciany periodyczności wypełniają całą przestrzeń, co odpowiada zaniebdaniu wpływu powierzchni na własności wewnątrz rozważanego obszaru.

5 Obrazy cząstek

Wprowadzenie periodycznych warunków brzegowych powoduje, że w obliczeniach musimy rozważać zarówno cząstkę w położeniu \mathbf{r}_i jak i jej "obraz", który znajduje się w położeniu $\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n$. **Obrazami cząstki** w położeniu \mathbf{r}_i , to są wszystkie "cząstki" w położeniach $\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n$.

Obrazy cząstek mają wpływ na obliczaną całkowitą energię potencjalną, ponieważ

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{R}_n). \quad (25)$$

W celu uniknięcia obliczania nieskończonej sumy w drugim wyrazie (25) korzystamy z szybkiego zanikania Lennarda-Jonesa dla dużych odległości i wprowadzamy konwencję sumowania zwaną **konwencją minimalnego obrazu**. Zgodnie z tą konwencją jako odległość r_{ij} pomiędzy cząstkami i -tą w położeniu \mathbf{r}_i i cząstką j -tą w położeniu \mathbf{r}_j przyjmujemy długość wektora

$$r_{ij} = \min|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{R}_n|. \quad (26)$$

Przy obliczaniu energii potencjalnej (25) uwzględniamy jedynie te cząstki i te obrazy cząstek, które znajdują się w odległościach zgodnych z konwencją minimalnego obrazu. Oznacza to, że cząstka w komórce podstawowej oddziałuje jedynie z $(N-1)$ cząstkami, które są najbliższymi położonymi bądź cząstkami znajdującymi się w komórce podstawowej bądź obrazami cząstek komórki podstawowej znajdującymi się w komórkach sąsiednich.

Zgodnie z konwencją minimalnego obrazu w obszarze oddziaływania wybranej cząstki znajdują się cząstki lub obrazy cząstek w odległościach nie przekraczających w każdym kierunku wartości $L/2$. Takie obcięcie sumy (25) oznacza zaniedbanie oddziaływań (o charakterze resztkowym) z tłem, złożonym z wielu odległych cząstek. Oddziaływanie z tłem można będzie dodatkowo uwzględnić szacując je za pomocą nieskończonej sumy sieciowej, która jest obliczana metodą Ewalda. W podobny sposób możemy traktować siły dalekozasięgowe w symulacjach dynamiki molekularnej.

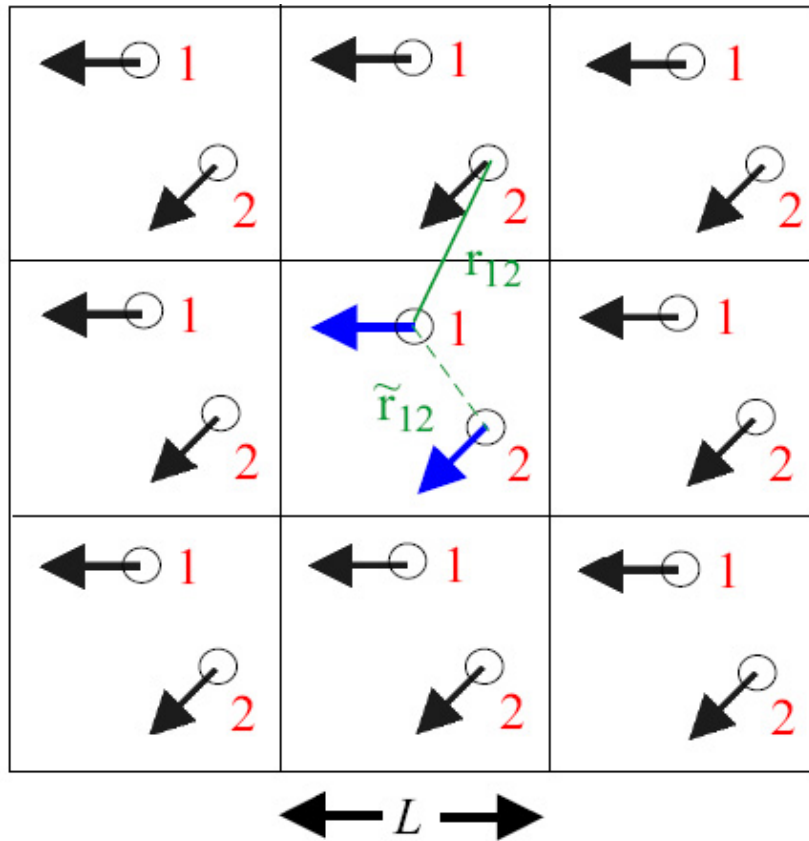
6 Tablica Verleta

Nawet jeżeli zastosujemy konwencję minimalnego obrazu, to i tak w każdym kroku czasowym musimy obliczać $(1/2)N(N-1)$ wyrazów w sumie (25). W celu zredukowania czasu obliczeń, korzystamy w sposób bardziej bezpośredni z krótkiego zasięgu sił Lennarda-Jonesa. Zakładamy mianowicie, że potencjał dwucząstkowy wstawiamy do sumy (25) ma postać

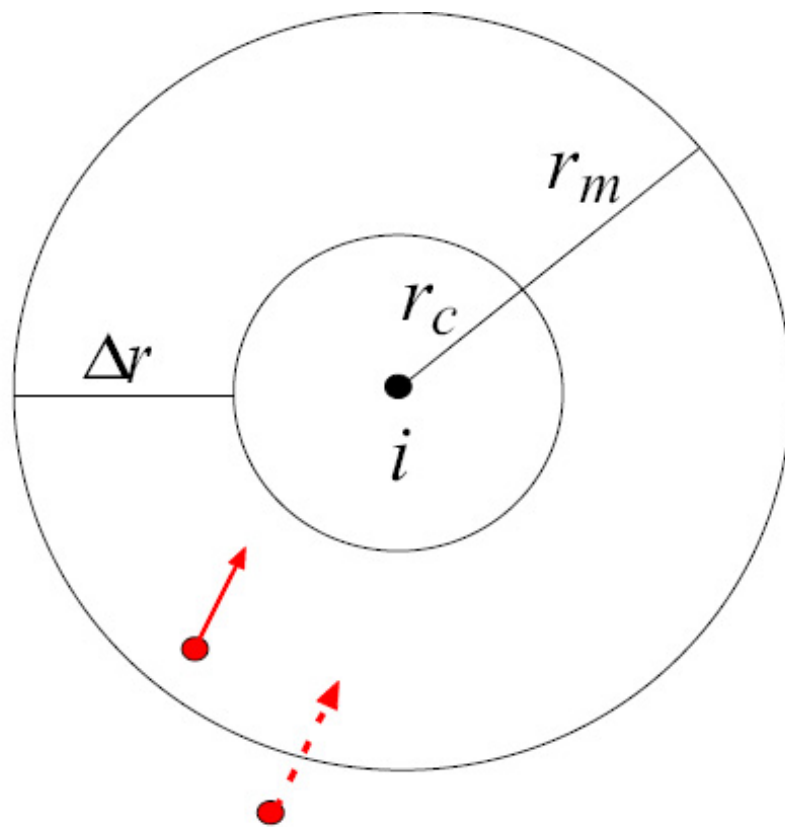
$$U(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) & \text{dla } r < r_c \\ 0 & \text{dla } r \geq r_c, \end{cases} \quad (27)$$

gdzie U_{LJ} jest energią potencjalną oddziaływania Lennarda-Jonesa, dla którego przyjmujemy **promień obcięcia** $r_c = (2.5 \div 3.3)\sigma$. Zgodnie z (27) w sumie (25) należy uwzględnić jedynie cząstki, które znajdują się w obrębie kuli o promieniu $r \approx r_c$. Położenia tych cząstek tworzą tzw. **tablicę Verleta**.

Praktyczny sposób skonstruowania tablicy Verleta jest następujący:



Rys. 1. Dwuwymiarowa ilustracja idei konwencji minimalnego obrazu. Jeżeli zachodzi nierówność $\tilde{r}_{12} > r_{12}$, to jako odległość cząstek o numerach 1 i 2 przyjmujemy r_{12} , a nie \tilde{r}_{12} .



Rys. 2. Realizacja tablicy Verleta. Różnica promieni kul $\Delta r = r_m - r_c = nh\bar{v}$.

- (1) Wybieramy w odpowiedni sposób promień r_m , określający liczbę elementów tablicy Verleta, przy czym $r_m > r_c$. Jeżeli \bar{v} jest średnią prędkością kwadratową, a n jest liczbą kroków czasowych o długości h , to

$$r_m - r_c \simeq nh\bar{v} . \quad (28)$$

Wybór ten jest zilustrowany na Rys. 2.

- (2) Po każdym n krokach czasowych obliczamy wszystkie $(1/2)N(N-1)$ odległości międzycząstkowe. Dla danej cząstki i -tej tworzymy tablicę Verleta, zawierającą położenia tylko tych cząstek, których odległości od cząstki i -tej zawarte są w obrębie kuli o promieniu r_m , tzn.

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < r_m . \quad (29)$$

- (3) W ciągu kolejnych $(n-1)$ kroków czasowych bierzemy pod uwagę tylko cząstki z tablicy Verleta, skonstruowanej zgodnie z punktem (2). Po kolejnych n krokach czasowych aktualizujemy tablicę.

Jeżeli wybierzemy n oraz wyznaczymy r_m , to w kolejnych krokach czasowych w przedziale $0 < \Delta t < nh$ jedynie nieznaczna liczba cząstek przechodzi przez obszar przejściowy pomiędzy kulami o promieniach r_c i r_m i wchodzi do (bądź wychodzi z) obszaru zasięgu oddziaływania. Procedura ta znacznie redukuje czas obliczeń, np. dla $n \simeq 20$ i $r_m \simeq 1.5r_c$ czas obliczeń maleje około 10-krotnie.

7 Obliczanie wielkości termodynamicznych

W obliczeniach mierzalnych wielkości termodynamicznych zwykle przyjmujemy jako stałe następujące wielkości: liczbę cząstek ($N = const$), objętość ($\Omega = const$) i energię całkowitą ($E = const$). Stałość energii całkowitej zapewniamy licząc jej średnią czasową \bar{E} i kładąc

$$\bar{E} = E = const .$$

W praktyce obliczeniowej zamiast średnich czasowych posługujemy się tzw. **średnimi względem trajektorii** cząstek, które obliczamy jako

$$\langle A \rangle_{traj} = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N A_i(t_n) , \quad (30)$$

gdzie M jest całkowitą liczbą kroków czasowych, $t_n = nh$, ($n = 1, \dots, M$), N jest liczbą cząstek, wskaźnik i numeruje cząstkę, a $A_i(t_n)$ jest wartością wielkości fizycznej A dla cząstki i -tej w chwili t_n . Trajektorie używane we wzorze (30) nie są ciągle, lecz są określone jedynie dla skończonej liczby dyskretnych chwil czasowych $t_n = nh$.

Można jednak pokazać, że dla odpowiednio długiego czasu t i przy spełnieniu zasad zachowania wielkości N , Ω i E , **średnia względem trajektorii**

jest równa średniej względem czasu, a ta z kolei na mocy twierdzenia ergodycznego jest równa średniej względem zespołu czyli mierzonej wielkości termodynamicznej.

W obliczeniach metodami dynamiki molekularnej wykorzystujemy następujące przybliżone równości

$$\langle A \rangle_{traj} \simeq \bar{A}(t) \simeq \langle A \rangle. \quad (31)$$

Przybliżone równości (31) dla odpowiednio długiego czasu t stają się asymptotycznie słusznymi dokładnymi równościami.

8 Obliczanie temperatury

W celu wyznaczenia temperatury za pomocą metod dynamiki molekularnej obliczamy średnią energię kinetyczną układu N cząstek według wzoru

$$\bar{K} = \langle K \rangle_{traj} = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N k_i(t_n), \quad (32)$$

gdzie

$$k_i(t_n) = \frac{1}{2} m v_i^2(t_n). \quad (33)$$

Zgodnie z **twierdzeniem o ekwipartycji energii** średnia energia kinetyczna pojedynczej cząstki jest równa

$$\langle k \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad (34)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, a T jest temperatura układu w stanie równowagi. Zgodnie z twierdzeniem ergodycznym

$$\langle k \rangle \simeq \bar{k}(t) = \langle k \rangle_{traj} = \frac{1}{MN} \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2(t_n). \quad (35)$$

Dla układu N cząstek

$$\frac{3}{2} N k_B T = N \langle k \rangle = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2(t_n). \quad (36)$$

Na podstawie (35) i (36)

$$\frac{3}{2} N k_B T = \langle K \rangle_{traj} = \bar{K}, \quad (37)$$

a stąd

$$T = \frac{2}{3} \frac{\bar{K}}{N k_B}. \quad (38)$$

Ostatecznie

$$T = \frac{2}{3k_B} \frac{1}{MN} \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} v_i^2(t_n). \quad (39)$$

Jest to **podstawowy wzór na obliczanie temperatury** w symulacjach komputerowych metodami dynamiki molekularnej.

9 Obliczanie ciśnienia

W symulacjach metodami dynamiki molekularnej ciśnienie można obliczyć dwoma sposobami:

(1) Obliczając średni przekaz pędu na jednostkę powierzchni i jednostkę czasu dla wybranej powierzchni ΔA . W metodzie tej korzystamy w sposób bezpośredni z definicji ciśnienia, czyli obliczamy

$$P = \frac{\overline{\Delta F_n}}{\Delta A} = \frac{\overline{\Delta p_n}}{\Delta t \Delta A} = m \frac{\overline{\Delta v_n}}{\Delta t \Delta A}. \quad (40)$$

We wzorze (40) F_n, p_n, v_n są to odpowiednio składowe siły, pędu i prędkości prostopadłe do rozważanej powierzchni ΔA , natomiast kreska górna oznacza średniowanie po czasie.

(2) Korzystając z twierdzenia o wirale.

W dalszej części wykładu zajmiemy się twierdzeniem o wirale i jego zastosowaniem do obliczania ciśnienia.

10 Twierdzenie o wirale

Rozpatrujemy układ N cząstek o jednakowych masach m zamknięty w obszarze o objętości Ω .

Wiriał definiujemy jako wielkość dynamiczną

$$G \stackrel{df}{=} \sum_{\alpha=1}^f q_{\alpha} f_{\alpha}, \quad (41)$$

gdzie q_{α} są to współrzędne uogólnione, a $f_{\alpha} = \dot{p}_{\alpha}$ są to siły uogólnione. Wiriał zapisany we współrzędnych kartezjańskich dla układu N cząstek ma postać

$$G = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i, \quad (42)$$

gdzie \mathbf{F}_i jest siłą wypadkową działającą na i -tą cząstkę.

Obliczmy średnią po czasie z wiriału (42)

$$\begin{aligned} \overline{G}(t) &= \frac{m}{t-t_0} \int_{t_0}^t dt' \sum_i \mathbf{r}_i(t') \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t')}{dt'^2} \\ &= \frac{m}{t-t_0} \sum_i \left[\mathbf{r}_i(t') \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t')}{dt'} \Big|_{t_0}^t - \int_{t_0}^t dt' \left| \frac{d\mathbf{r}_i(t')}{dt'} \right|^2 \right]. \end{aligned} \quad (43)$$

Skorzystamy teraz z faktu, że układ N cząstek porusza się w ograniczonym obszarze przestrzeni o skończonej objętości Ω . Dla odpowiednio długiego czasu wektory położeń i prędkości cząstek przyjmują wszystkie dozwolone kierunki i wartości, co prowadzi do zerowania się pierwszego wyrazu w ostatnim wyrażeniu po prawej stronie (44) dla $t \rightarrow \infty$. Wyraz ten jest równy średniej po wszystkich możliwych kierunkach wyrażenia $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{v}_i$, która oczywiście zeruje się.

Zgodnie z twierdzeniem ergodycznym

$$\langle G \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{G}(t) = -2 \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t dt' \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt'} \right)^2 . \quad (44)$$

Natomiast na podstawie twierdzenia o ekwipartycji energii

$$\langle G \rangle = -3Nk_B T . \quad (45)$$

Rozważmy teraz całkowitą siłę działającą na i -tą cząstkę. Można ją rozłożyć na dwie składowe wewnętrzną i zewnętrzną

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{wewn} + \mathbf{F}_i^{zewn} . \quad (46)$$

Siła zewnętrzna równoważona jest przez zmianą pędu cząstki uderzającej w ściankę, czyli

$$\mathbf{F}_i^{zewn} = -\frac{\Delta \mathbf{p}_i}{\Delta t} , \quad (47)$$

przy czym we wzorze (47) występuje siła zewnętrzna prostopadła do ścianki, a $\Delta \mathbf{p}_i$ jest przekazem pędu w kierunku prostopadłym do ścianki.

Siłę \mathbf{F}_i^{zewn} możemy związać z ciśnieniem wywieranym przez cząstki na ściankę w sposób następujący:

$$|\Delta \mathbf{p}_i| = P_i \Delta t \Delta A_i , \quad (48)$$

skąd

$$\mathbf{F}_i^{zewn} = -P_i \mathbf{e}_i \Delta A_i , \quad (49)$$

gdzie \mathbf{e}_i jest wektorem normalnym do ścianki ΔA_i , a P_i jest chwilową wartością ciśnienia na ściankę ΔA_i .

Średnią wartość wiriału można rozłożyć zgodnie z rozkładem siły (46)

$$\langle G \rangle = \langle G_{wewn} \rangle + \langle G_{zewn} \rangle . \quad (50)$$

Obliczamy $\langle G_{zewn} \rangle$ korzystając z (49) i definicji wiriału

$$\langle G_{zewn} \rangle = \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{zewn} \right\rangle = \left\langle - \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{e}_i P_i \Delta A_i \right\rangle . \quad (51)$$

We wzorze (51) sumę po i można zastąpić całką powierzchniową zgodnie z

$$\sum_i P_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{e}_i \Delta A_i \longrightarrow \oint_A P \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_n dA , \quad (52)$$

przy czym i jest teraz numerem ścianki, \mathbf{e}_n jest wektorem normalnym do elementu powierzchni dA , natomiast A jest powierzchnią zamykającą układ N cząstek w objętości Ω .

W stanie równowagi ciśnienie P jest stałe na powierzchni A , czyli na ściankach naczynia. A zatem zamiast (52) piszemy

$$P \oint_A \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_n dA = P \int_{\Omega} (\nabla \cdot \mathbf{r}) d\Omega . \quad (53)$$

Wykorzystując tożsamość

$$\nabla \cdot \mathbf{r} = 3 , \quad (54)$$

otrzymujemy

$$\langle G_{zewn} \rangle = -3P\Omega . \quad (55)$$

Według (45), (50), (55)

$$\langle G \rangle = -3Nk_B T , \quad (56)$$

czyli

$$\langle G \rangle = \langle G_{wewn} \rangle - 3P\Omega . \quad (57)$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$P\Omega = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{wewn} \right\rangle . \quad (58)$$

Jest to **twierdzenie o wiriale**, zwane inaczej **wirialnym równaniem stanu**.

Uwagi

(1) We wzorze (58) w sumie po i uwzględniamy tylko siły wewnętrzne (siły oddziaływań międzycząsteczkowych) \mathbf{F}_i^{wewn} .

(2) Porównajmy twierdzenie o wiriale (58) z równaniem stanu gazu doskonałego, które ma postać

$$P\Omega = Nk_B T . \quad (59)$$

Z porównania (58) z (59) wynika interpretacja fizyczna wyrazu

$$(1/3) \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{wewn} \right\rangle .$$

Wyraz ten stanowi poprawkę na oddziaływanie między cząsteczkami gazów i cieczy rzeczywistych. Oddziaływanie to jest zaniedbywane w równaniu stanu gazu doskonałego.

(3) Ciśnienie obliczamy według wzoru

$$P = \frac{N}{\Omega} k_B T + \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{wewn} \right\rangle , \quad (60)$$

gdzie średnią $\langle \dots \rangle$ liczymy jako średnią po trajektorii, którą dla odpowiednio długiego czasu identyfikujemy ze średnią po czasie.

11 Poprawka dŁugozasięgową

Przy obliczaniu sił działających na i -tą cząstkę dokonujemy obcięcia potencjału Lennarda-Jonesa dla $r = r_c$. W problemie równania stanu może to prowadzić do błędnego oszacowania ciśnienia w przypadku, gdy dŁugozasięgową składowe sił wnoszą niezaniechane przyczynki do energii potencjalnej układu. W przypadku siły Lennarda-Jonesa jest to składowa van der Waalsa ($\sim 1/r^7$). Jeżeli nie chcemy zrezygnować z używania tablicy Verleta, to musimy uwzględnić poprawkę na siły dŁugozasięgową.

W celu oszacowania poprawki na oddziaływania dŁugozasięgową rozważmy siłę, z jaką pozostałe cząstki działają na cząstkę i -tą

$$\mathbf{F}_i^{wewn} = \sum_{j=1}^{N'} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) , \quad (61)$$

gdzie \sum' oznacza sumę po $j \neq i$. Dla sił potencjalnych i centralnych

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) = -\nabla_i u(\mathbf{r}_{ij}) = -\frac{du}{dr_{ij}} \mathbf{e}_{ij} , \quad (62)$$

gdzie wektor $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}| = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, a $u = u(r_{ij})$ jest energią potencjalną oddziaływania pary cząstek (i, j) . Zgodnie z (61) i (62)

$$\mathbf{F}_i^{wewn} = \sum_{j=1}^{N'} \frac{du}{dr_{ij}} \mathbf{e}_{ij} . \quad (63)$$

Obliczymy teraz wartość średnią z części "wewnętrznej" wiriału, czyli

$$\langle G_{wewn} \rangle = - \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} \frac{du}{dr_{ij}} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle . \quad (64)$$

Najpierw obliczymy wiriał "wewnętrzny", czyli

$$G_{wewn} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{wewn} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_{ij} , \quad (65)$$

gdzie $\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij})$ jest to siła, z jaką cząstka j -ta działa na cząstkę i -tą.

Wykorzystanie III zasada dynamiki

$$\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$$

prowadzi do

$$\begin{aligned} G_{wewn} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{f}_{ji}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_{ij} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} . \end{aligned} \quad (66)$$

Wynika stąd, że dla sił potencjalnych i centralnych spełniony jest związek

$$G_{wewn} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{du}{dr_{ij}} r_{ij}. \quad (67)$$

Natomiast wartość średnia wiriału wewnętrznego dana jest wzorem

$$\langle G_{wewn} \rangle = - \left\langle \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} r_{ij} \right\rangle. \quad (68)$$

W celu uwzględnienia przyczynku od cząstek bardzo odległych wygodnie jest przejść do ciągłego rozkładu cząstek. W tym celu wprowadzamy **koncentrację cząstek**

$$\varrho = \frac{N}{\Omega} \quad (69)$$

oraz **funkcję korelacji par** $g(\mathbf{r})$.

Funkcję korelacji par $g(\mathbf{r})$ definiujemy jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia pary cząstek w następujących położeniach: jednej w położeniu \mathbf{r} , a drugiej w początku układu współrzędnych, czyli w punkcie $\mathbf{r} = 0$.

Funkcja korelacji par może posłużyć do wyznaczenia prawdopodobieństwa znalezienia pojedynczej cząstki w elemencie objętości d^3r zbudowanym na końcu wektora \mathbf{r} , jeżeli druga cząstka znajduje się w początku układu współrzędnych (tzn. w $\mathbf{r} = 0$). Prawdopodobieństwo to dane jest wyrażeniem

$$g(\mathbf{r})d^3r.$$

Średnią liczbę cząstek znajdujących się w warstwie kulistej $(r, r+dr)$ o środku $\mathbf{r} = 0$ obliczamy jako

$$dn(r) = \int_{\omega} d^3r \varrho g(\mathbf{r}), \quad (70)$$

gdzie \int_{ω} jest całką po pełnym kącie bryłowym. W celu uproszczenia obliczeń chwilowo zakładamy, że $\varrho = const$.

Jeżeli $g(\mathbf{r})$ nie zależy od kątów, to

$$\int_{\omega} d^3r g(r) = 4\pi r^2 g(r) dr$$

(por. radialna gęstość prawdopodobieństwa w mechanice kwantowej). Stąd

$$dn(r) = 4\pi \varrho r^2 g(r) dr. \quad (71)$$

Dla ciągłego rozkładu cząstek można przejść od sumy podwójnej \sum'_{ij} w (68) do całki zastępując $r_{ij} \rightarrow r$ oraz

$$\frac{1}{2} \sum'_{ij} \rightarrow \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dn(r) = 2\pi \varrho \int_0^{\infty} dr r^2 g(r).$$

Ostatecznie

$$\langle G_{wewn} \rangle = -2\pi\varrho \int_0^\infty dr r^3 g(r) \frac{du}{dr}. \quad (72)$$

Stosując tablicę Verleta obliczamy wkład do całki (72) dla $r \leq r_c$ (sumujemy od 0 do r_c). Natomiast poprawkę długozasięgową obliczamy jako pozostałą część całki (72), czyli

$$\langle G_{wewn}^c \rangle = -2\pi\varrho \int_{r_c}^\infty dr r^3 g(r) \frac{du}{dr}. \quad (73)$$

Poprawkę tę można wyznaczyć obliczając całkę w (73) analitycznie lub numerycznie. W tym celu musimy znać funkcję korelacji $g(r)$, którą możemy otrzymać na dwa sposoby:

- (1) Funkcję korelacji wyznaczamy "doświadczalnie" na podstawie wykonanych symulacji.
- (2) W celu uproszczenia rachunków przyjmujemy zwykle, że $g(r) = 1$. Przybliżenie to jest słuszne dla bardzo odległych cząstek, czyli dla $r \gg r_c$.

Napiszemy teraz końcową postać wirialnego równania stanu (z uwzględnieniem poprawki długozasięgowej). Równanie to ma postać

$$P = \varrho k_B T + \frac{\varrho}{3N} \left(\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{wewn} \right\rangle_{obc} + \langle G_{wewn}^c \rangle \right), \quad (74)$$

gdzie $\langle \dots \rangle_{obc}$ oznacza sumę z uwzględnieniem obciążenia oddziaływania dla $r = r_c$. We wzorze (74) można użyć oszacowania poprawki długozasięgowej w postaci

$$\langle G_{wewn}^c \rangle \simeq -2\pi\varrho \int_{r_c}^\infty dr r^3 \frac{du}{dr}. \quad (75)$$

Uwaga

W przypadku, gdy $du/dr \sim 1/r^2$, całka we wzorze (75) jest rozbieżna. Zbieżność tej całki możemy uzyskać, jeżeli zrezygnujemy z założenia stałej koncentracji cząstek, czyli przyjmiemy $\varrho = \varrho(r)$. Wtedy oszacowanie poprawki długozasięgowej (75) przyjmie postać

$$\langle G_{wewn}^c \rangle \simeq -2\pi \int_{r_c}^\infty dr r^3 \varrho(r) \frac{du}{dr}. \quad (76)$$

Jeżeli założymy dodatkowo, że

$$\varrho(r) \longrightarrow 0$$

przy $r \longrightarrow \infty$, to całka w oszacowaniu (76) stanie się zbieżna.

12 Skala obliczeń w symulacjach komputerowych metodami dynamiki molekularnej

W obliczeniach metodami dynamiki molekularnej czas pracy komputera jest proporcjonalny do liczby kroków czasowych. Natomiast w każdym kroku czasowym czas prac komputera jest proporcjonalny do N^2 , czyli do kwadratu liczby cząstek, co wynika z konieczności sumowania po parach cząstek przy obliczaniu energii potencjalnej. Stosując tablicę Verleta można czas obliczeń zredukować o jeden rząd wielkości.

W praktyce obliczenia powinny być wykonywane dla rosnącej liczby cząstek N do momentu, aż wyniki obliczeń przestaną zależeć od N . Aby się przekonać, kiedy wyniki obliczeń przestają zależeć od N , należy powtórzyć obliczenia dla różnych N , i wybrać odpowiednią wartość N (zwykle mniejszą).

Dla układów w równowadze wiarygodne wyniki uzyskujemy dla liczb cząstek od $N \simeq 1000$ do $N \simeq 10000$.

Przy użyciu aktualnie dostępnych superkomputerów można dokonywać symulacji dla układów zawierających do 10^9 cząstek.

Uwaga

Możliwość wykonania symulacji dla 10^9 cząstek ma istotne znaczenie poznawcze, ponieważ

$$10^9 = 1000 \times 1000 \times 1000 .$$

Dla 1000 cząstek umieszczonych liniowo można zaniedbać wpływ powierzchni bez konieczności wprowadzania okresowych warunków brzegowych.

Zastosowania metod dynamiki molekularnej

- (1) termodynamika gazów i cieczy rzeczywistych,
- (2) własności strukturalne ciał stałych,
- (3) eksperymenty komputerowe, np. symulacja pracy reaktora jądrowego,
- (4) bezpośrednia symulacja zjawisk transportu, np. dyfuzji.

Komentarz

- Podejście stochastyczne do symulacji komputerowych jest realizowane za pomocą metod Monte Carlo (np. metody symulowanego wyżarzania).
- Metody klasycznej dynamiki molekularnej stosowane są w **kwantowej dynamice molekularnej** w ramach tzw. metoda Cara-Parrinello
 - (i) Obliczanie własności (potencjałów) elektronowych metodą funkcjonałów gęstości.
 - (ii) Rozwiązywanie klasycznych równań ruchu dla jąder atomowych.
 - (iii) Poszukiwanie stanu równowagi układu za pomocą minimalizacji energii całkowitej.