

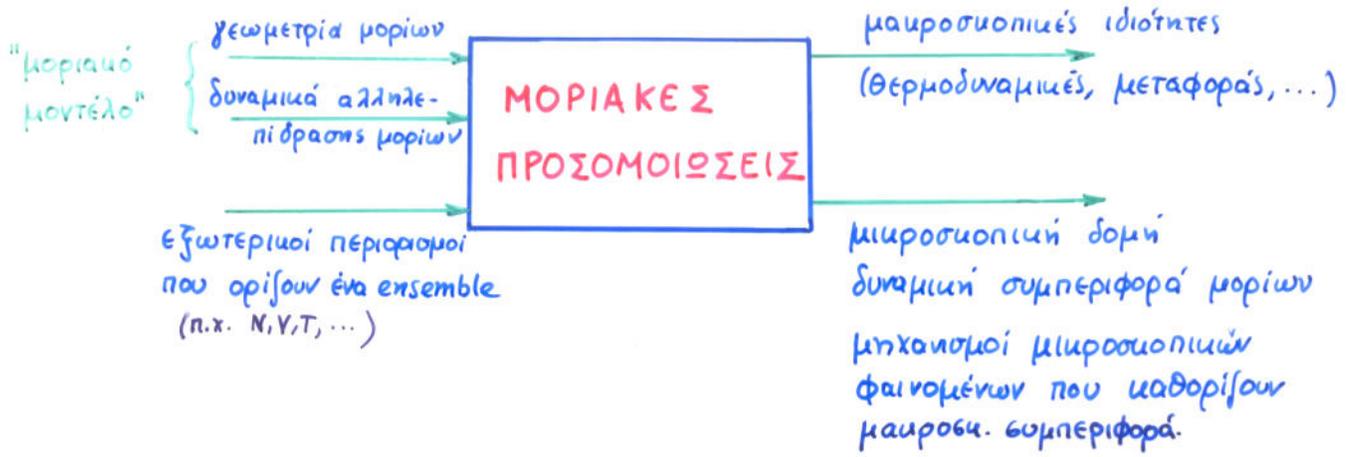
2. ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

2.1. Εισαγωγή

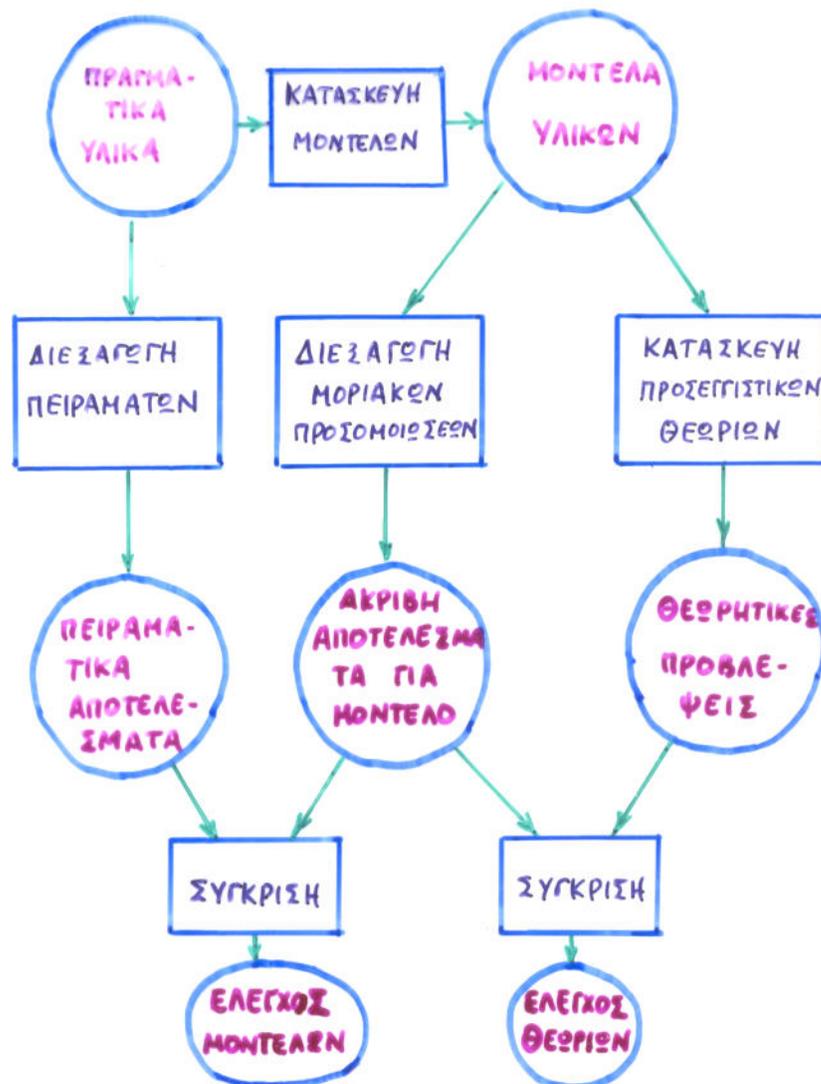
- **Δυσκολία στην εφαρμογή στατιστικής μηχανικής:** Παρά την ύπαρξη ενός αυστηρού formalismού για την πρόβλεψη μακροσκοπικών ιδιοτήτων δεδομένης της Χαμιλτονιανής ενός υλικού συστήματος, η αναλυτική επίλυση αυτού του formalismού είναι αδύνατη για τα περισσότερα υλικά συστήματα που μας ενδιαφέρουν στην πράξη.
- **Αναλυτικές θεωρίες** (π.χ. θεωρίες ολοκληρωτικών εξισώσεων, θεωρίες διαταραχών, προσέγγιση Bragg-Williams για μοντέλο πλέγματος) έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να παρέχουν επιλύσεις υπό κλειστή μορφή. Για την επίτευξη τέτοιων επιλύσεων, όμως, είναι απαραίτητο να εισαχθούν προσεγγίσεις στην κατάβρωση των στατιστικομηχανικού προβλήματος.
- **Εναλλακτική Στρατηγική:** Αριθμητική επίλυση του πλήρους στατιστικομηχανικού προβλήματος, δεδομένου ενός μοντέλου για τη μοριακή γεωμετρία και τις αλληλεπιδράσεις μορίων.
Κατ' αρχήν, οι προσομοιώσεις μπορούν να παράσχουν **ακριβή αποτελέσματα** (υπακείμενα μόνο σε αριθμητικό σφάλμα).
Στην πράξη μπορεί να επικαλούμαστε προσεγγίσεις και όταν κάναμε προσομοιώσεις, οι οποίες, όμως, είναι πολύ λιγότερο δραστήριες απ' αυτές που χρησιμοποιούνται στις αναλυτικές θεωρίες.

Προβλήματα με την εφαρμογή προσομοιώσεων σε πραγματικά υλικά συστήματα:

- Γνώση των δυναμικών αλληλεπιδράσεων πολύ περιορισμένη (Ρόλος υβριδομηχανικής πολύ σημαντικός απ' αυτή την άποψη)
- Απαιτήσεις σε χρόνο υπολογισμού είναι πολύ μεγάλες (Σημαντικά αποτελεσματικών αλγορίθμων και σύγχρονων υπολογιστικών μέσων)



Σχέση ανάμεσα σε πείραμα, θεωρία, και μοριακή προσομοίωση (κατά Allen and Tildesley)



2.2. Κατασκευή ενός Μοριακού Μοντέλου

2.2.1. Αναπαράσταση Μορίων

Βαθμός λεπτομέρειας μπορεί να υφαιίνεται, ανάλογα με τους σκοπούς του ερευνητή.

Γενική έκφραση δυναμικής ενέργειας:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} \sum V_2(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} \sum V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

ευντεταγμένες κέντρων
αλληλεπίδρασης
(π.χ. συντεταγμένες ατόμων)

δυναμικό ζευγών
(pair potential)

δυναμικό τριών σωμάτων
(three-body potential)

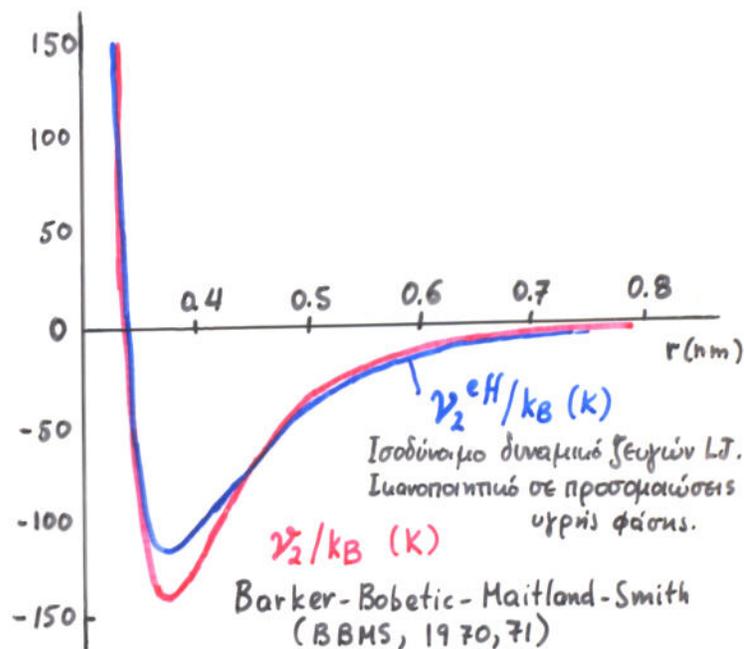
Συχνά χρησιμοποιείται προσθετικώς κατά ζεύγη:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} \sum V_2^{\text{eff}}(r_i, r_j)$$

← Ισοδύναμο δυναμικό για ζεύγος κέντρων αλληλεπίδρασης

Ο όρος τριών σωμάτων είναι σημαντικός στην υγρή φάση, και ακόμα περισσότερο στη στερεή. (10% της συνολικής ενέργειας του πλέγματος στερεού αρχικά προέρχεται από αλληλεπιδράσεις υψηλότερης τάξεως από τις αλληλεπιδράσεις ζεύγους.)

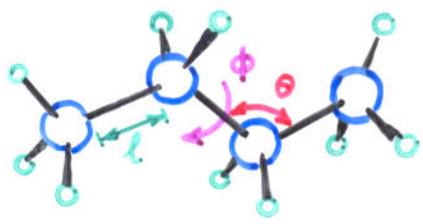
Στην πράξη, όρος τριών σωμάτων και όροι υψηλότερης τάξεως απορροφείται σε ένα ισοδύναμο δυναμικό ζευγών, το οποίο κατ' ανάγκη διαφέρει από το πραγματικό δυναμικό ζευγών και παρασιτάει κάποια εξάρτηση από τα ρ, T .



Πολύ αυριές: βασισμένο σε πειράματα μελέδης μοριακών αυτίνων, φασματοσκοπία διμερών αρχά, αναστραφή πειραματιών τιμών του δεύτερου συντελεστή νιναί, ιδιότητες του υφρυταλλαί στερεά, κβαντομηχανικούς υπολογισμούς

Μόρια που δεν χαρακτηρίζονται από εκπεφρασμένο διαχωρισμό ηλεκτρικών φορτίων μπορούν να παρασταθούν σαν ομάδες κέντρων αλληλεπίδρασης Lennard-Jones

π.χ. αλκάνια:



"εκπεφρασμένη αναπαράσταση"

Κάθε άτομο C ή H αναπαρίσταται σαν ξεχωριστό κέντρο LJ ("explicit" representation)



"αναπαράσταση τύπου ενωμένων ατόμων"

Κάθε ομάδα CH3, CH2 αναπαρίσταται σαν ένα κέντρο LJ. ("united atom")

Δυναμικό ελαστικότητας δεσμών: $V_b(l) = \frac{1}{2} k_b (l - l^0)^2$, η πιο σύνθετες εκφράσεις ^{↑ μήκος ισορροπίας δεσμού}

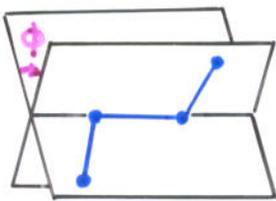
Συνήθως αρκεί το μήκος δεσμών να διατηρείται σταθερό (στην τιμή l^0), που σημαίνει $k_b \rightarrow \infty$, ειτός εάν επιδιώκεται η πρόβλεψη φασμάτων δονήσεως.

Δυναμικό παραμορφώσεως γωνιών δεσμών: $V_\theta(\theta) = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta^0)^2$ η πιο σύνθετες εκφράσεις ^{↑ τιμή γωνίας ισορροπίας}

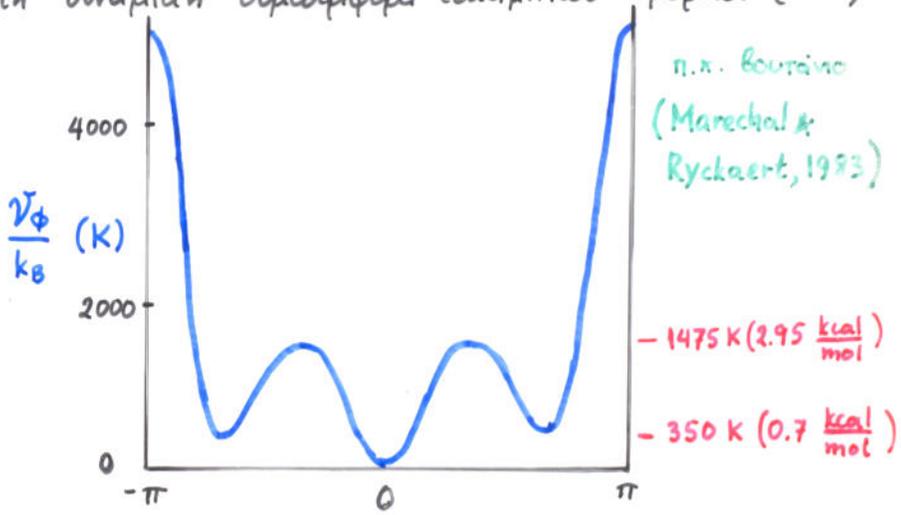
Συχνά οι γωνίες δεσμών λαμβάνονται σταθερές ($k_\theta \rightarrow \infty$).

Η διακύμανση των γωνιών δεσμών θεωρείται πολύ σημαντική για τη δυναμική συμπεριφορά ελαστικών μορίων (MD)

Δυναμικό περιστροφής δεσμών



Διέρρη γωνία περιστροφής φ



Ένας πρόχειρος κατάλογος παραμέτρων LJ που μωραίν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μιάς πρώτης επιτήρησης για τα δυναμικά αλληλεπίδρασης δίνεται από τους Allen και Tildesley, σελ.21.

{Allen, M.P.; Tildesley, D.J. Computer Simulation of Liquids, Clarendon: Oxford, 1987.}

Συνδυαστικοί κανόνες (combining rules) Lorentz-Berthelot μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιτήρηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ ανομοίων κέντρων απ' αυτές μεταξύ ομοίων κέντρων:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad , \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (2.2.1)$$

Οι παράμετροι των δυναμικών συναρτήσεων μπορούν να βελτιωθούν με σύγκριση προς πειραματικά δεδομένα, π.χ.

- δεύτερους ουτελοστές υίρια $B_2(T)$
- εσωτερική ενέργεια υπό δεδομένα ρ και T , Ενθαλπία εξάτμισης ΔH^{vap} , παράμετρο διαλυτότητας δ
- Πίεση υπό δεδομένα ρ, T (καταστατική εξίσωση)
- ενέργεια πλέγματος κρυσταλλικού στερεού
- πειραματικά δεδομένα για τη δομή κρυσταλλικού στερεού, παραμ. πλέγματος.

Μόρια με εκπεφρασμένο διαχωρισμό ηλεκτρικών φορτίων ("πολυικά" μόρια) παρίστανται σαν ομάδες κέντρων LJ και μερικιών ηλεκτρικών φορτίων (partial charges)

Τιμές των μερικιών ηλεκτρικών φορτίων βασίζονται σε:

- πειραματικές τιμές διπολικών ροπών (τετραπολικών ροπών, ...)
- κατανομή ηλεκτρικής πυκνότητας από ab initio κβαντομηχανικά υπολογισμούς (π.χ. ανάλυση πληθυσμού κατά Mulliken πάνω στα αποτελέσματα υπολογισμών Hartree-Fock)
- παλινδρόμηση (fitting) τιμών ενέργειας αλληλεπίδρασης μορίων υπολογισμένων κβαντομηχανικά για αντιπροσωπευτικούς σχετικούς προσανατολισμούς των μορίων.

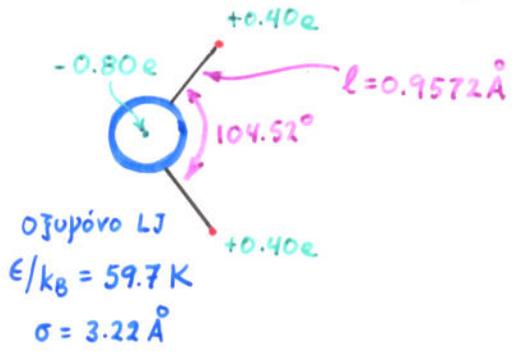
Τα μερικά φορτία αλληλεπιδρούν με δυνάμεις Coulomb:

$$\mathcal{V}^{zz}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2.2)$$

Παράδειγμα: Μοντέλα νεραϊ (H₂O)

"transferable intermolecular potentials"

1. Μοντέλο "TIPS" (Jorgensen, 1981)

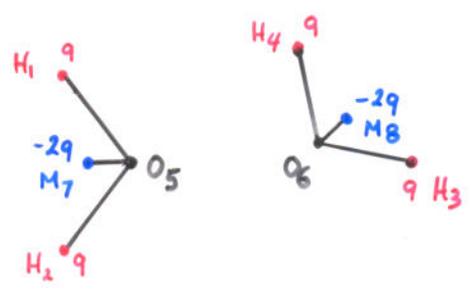


Μόριο H₂O αναπαρίσταται απλά σαν αποτελούμενο από ένα κέντρο οξυγόνου τύπου Lennard-Jones, και τρία μερική φορτία.

Σημ. Διπολική ροπή μοντέλου = 2.25 D
 Διπολική ροπή από πείραμα = 1.85 D

2. Μοντέλο Matsuzaka-Clementi-Yoshimine (J.Chem.Phys. 1976, 64, 1351)

Παλινδρόμηση της υπερεπιφάνειας δυναμικού ενός διμεραϊ H₂O, υπολογισμένης μέσω υβαντομηχανικής μεθόδου configuration-interaction (CI)



10 παράμετροι δυναμικού:
 $|q|, a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3,$
 $a_4, b_4, R(O_5-M_7)$

Έκφραση ενέργειας διμεραϊς:

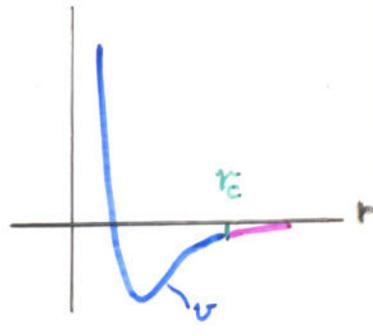
$$\begin{aligned}
 V_2 = & q^2 \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} \right) + \frac{4q^2}{r_{37}} - \\
 & - 2q^2 \left(\frac{1}{r_{18}} + \frac{1}{r_{28}} + \frac{1}{r_{37}} + \frac{1}{r_{38}} \right) + \\
 & + a_1 \exp(-b_1 r_{56}) + \\
 & + a_2 \left[\exp(-b_2 r_{13}) + \exp(-b_2 r_{14}) + \exp(-b_2 r_{23}) + \exp(-b_2 r_{24}) \right] \\
 & + a_3 \left[\exp(-b_3 r_{16}) + \exp(-b_3 r_{26}) + \exp(-b_3 r_{37}) + \exp(-b_3 r_{45}) \right] \\
 & - a_4 \left[\exp(-b_4 r_{16}) + \exp(-b_4 r_{26}) + \exp(-b_4 r_{35}) + \exp(-b_4 r_{45}) \right]
 \end{aligned}$$

2.2.2. Άθροιση της ολικής συνάρτησης δυναμικού.

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} \sum v(r_{ij})$$

(ισοδύναμο) δυναμικό ζευγών, π.χ. LJ

Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης δεν μπορούν να αθροιστούν μέχρι άπειρη απόσταση! Χρησιμοποιείται τροποποίηση του $v(r)$



με πεπερασμένη εμβέλεια. Απόσταση αποκοπής: r_c (π.χ. $r_c = 2.5\sigma$)

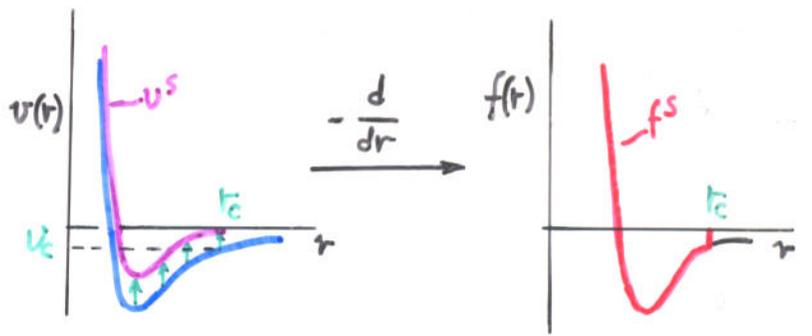
ΠΡΟΒΛΗΜΑ: Απλή αποκοπή δημιουργεί άπειρη δύναμη σε απόσταση r_c (καταστροφική διατήρησης ενέργειας σε MD)

ΛΥΣΕΙΣ:

α. Μετατοπισμένο δυναμικό
(shifted potential)

Η όλη καμπύλη $v(r)$ μετατοπίζεται προς τα πάνω

- δυνάμεις παραμένουν αμετάβλητες
- ΠΡΟΒΛΗΜΑ: Δύναμη παρουσιάζει ασυνέχεια σε r_c (προκαλεί αστάθεια σε MD)

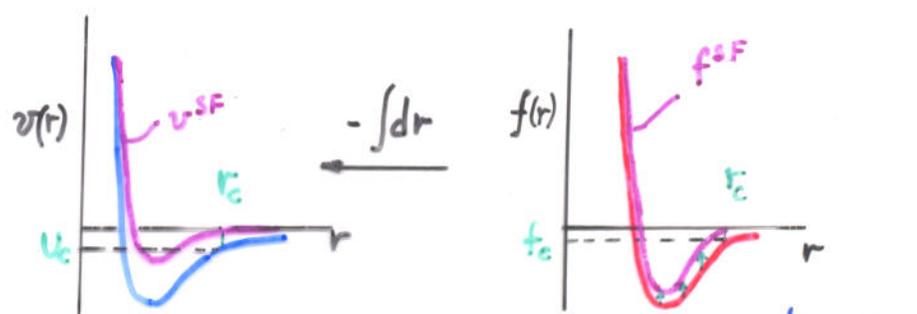


$$v^s(r) = \begin{cases} v(r) - v_c, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}$$

β. Δυναμικό μετατοπισμένης δύναμης
(shifted force potential)

- Ασυνέχεια μόνο στην πρώτη παράγωγο της δύναμης

- ΠΡΟΒΛΗΜΑ: Η φύση των αλληλεπιδράσεων έχει μεταβληθεί. Απαιτείται δόρωση αποτελεσμάτων για εύρεση ιδιοτήτων αρχικού συστήματος.

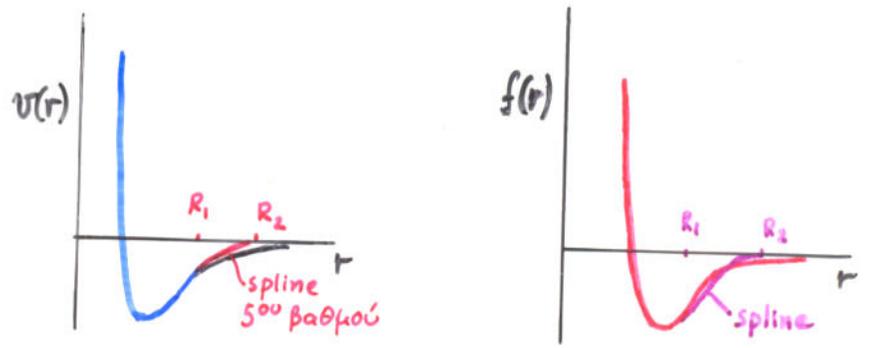


$$v^{sF}(r) = \begin{cases} v(r) - v_c + f_c(r - r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}$$

$$f^{sF}(r) = \begin{cases} -\frac{dv}{dr} - f_c, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}$$

γ. Άλλες τροποποιήσεις

Χρήση πολυωνυμικής συνάρτησης spline που φέρνει δυναμικό και τη δύναμη ομαλά προς το 0.



Συνεχή $v, \frac{dv}{dr}, \frac{d^2v}{dr^2}$

π.χ. $R_1 = 1.45\sigma, R_2 = 2.30\sigma$

Η συμβολή στη δυναμική ενέργεια \mathcal{V} από τις παραλειπόμενες "ουρές" των δυναμικών συναρτήσεων αλληλεπίδρασης f ευγών υπολογίζεται με

άμεση ολοκλήρωση

$$\mathcal{V}^{\text{tails}} = 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} [u(r) - u^{\text{modified}}(r)] g(r) r^2 dr$$

\swarrow συνήθως ≥ 1 σε απόσταση $r \gg r_c$
 \nwarrow για άλλη απουσία του δυναμικού στο r_c , αυτός ο όρος είναι 0.
 \nearrow απόσταση, πέραν της οποίας οι συναρτήσεις $u(r)$ και $u^{\text{modified}}(r)$ διαφέρουν

ΣΗΜΕΙΩΣΗ Η απουσία της ουράς του δυναμικού δεν είναι δόξα καλή προσέγγιση για δυναμικά μεγάλης εμβέλειας (π.χ. Coulomb, $u \propto 1/r$). Πρέπει να χρησιμοποιούνται ειδικές τεχνικές άθροισης για τέτοια δυναμικά. (π.χ. άθροιση Ewald)

2.2.3. Μέγεθος Συστήματος Προσομοίωσης και Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Αριθμός κέντρων αλληλεπίδρασης σε συνήθεις προσομοιώσεις: $10 < N < 1000000$

Περιορισμοί στο μέγεθος συστήματος προσομοίωσης λόγω

- απαιτήσεων μνήμης
- απαιτήσεων σε χρόνο CPU: πράξεις για τον υπολογισμό δυνάμεων και δυναμικής ενέργειας: $O(N^2)$

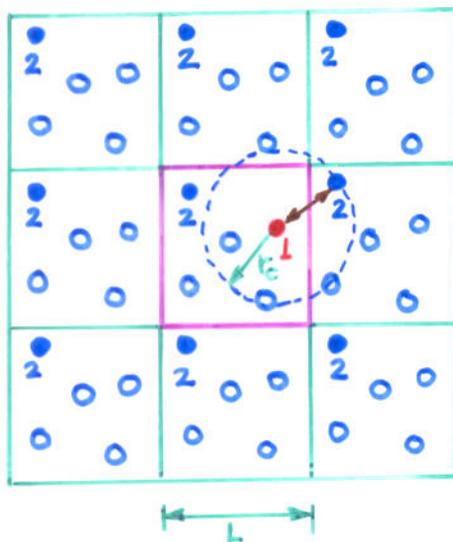
Πρέπει πάντα να ελέγχεται ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ανεξάρτητα του μεγέθους του συστήματος προσομοίωσης.

Για υγρά μικρού μοριακού βάρους, η εξάρτηση των μέσων τιμών προσομοίωσης (ιδιοτήτων) από το μέγεθος του συστήματος είναι αμελητέα για $N \gg 100$

Εξαιρετικών περιπτώσεων όπου επιθυμείται η προσομοίωση πολύ μικρής ποσότητας υλικού (σταγόνα, μικροκρύσταλλος) χρησιμοποιούνται

ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Περιοδικές οριακές συνθήκες περιφύσουν την επίδραση επιφανειακών φαινομένων πάνω στις ιδιότητες του συστήματος, που θα ήταν αλλιώς τεράστια. (Για 1000 μόρια διατεταγμένα σε ένα κυβικό πλέγμα $10 \times 10 \times 10$, 488 μόρια κείνται στις έδρες του κύβου!)



Πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης

Θεωρείται ως περιβαλλόμενο από ειμόνες του εαυτού του (26 γειτονικές ειμόνες σε 3 διαστάσεις, 8 σε δύο διαστάσεις)

Πρωτεύον κουτί παίζει ρόλο στοιχειώδους κυψελίδας, με επανάληψη της οποίας δημιουργείται ένα άπειρης έκτασης υλικό. Οποτεδήποτε εφεύθει ένα άτομο από το πρωτεύον κουτί, εισέρχεται ένα όμοιο άτομο μέσω της απέναντι έδρας.

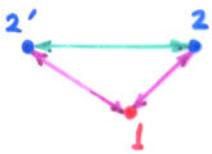
Η περιοδικότητα του συστήματος δεν επηρεάζει θερμοδυναμικές ιδιότητες αν το κουτί είναι αρκετά μεγάλο. (π.χ. σε σύστημα ατόμων $L\sigma$, το άτομο δεν "αισθάνεται" την περιοδική γεωμετρία αν $L \gg 6\sigma$).

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες αποκλύπτουν διακυμάνσεις μεγάλου μήκους κύματος (π.χ. διακυμάνσεις πυκνότητας με μήκος κύματος $\gg L$). Γι' αυτό το λόγο, η προσομοίωση καταστάσεων στη γειτονιά ενός υρισίμου σημείου είναι πολύ δύσκολη. Για τον ίδιο λόγο, οι περιοδικές οριακές συνθήκες μπορεί να εισαγάγουν βράγματα στις συναρτήσεις χρονικής συσχέτισης που διέπουν το σύστημα για χρόνους $\gg L/c$, όπου c = ταχύτητα ήχου. Πρέπει πάντα να ελέγχεται η ανεξαρτησία των αποτελεσμάτων από το L .

Θεωρούμε δύο άτομα, **1** και **2**, μέσα στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης. Σε 3 διαστάσεις, υπάρχουν 27 εικόνες του **2** στο πρωτεύον κουτί και στα αμέσως γειτονικά κουτιά, που ενδέχεται ν' αλληλεπιδράν με το **1** μέσω του δυναμικά πεπερασμένης εμβέλειας r_c .

Αν $\underline{L/2} \gg r_c$, τότε το πολύ μια εικόνα του **2** αλληλεπιδρά με το **1**.

Η συνθήκη αυτή ονομάζεται "συνθήκη ελαχίστων εικόνων" (minimum image convention)



[Απόδειξη: Αν η **1** αλληλεπιδράσει με δύο εικόνες, **2** και **2'**, τότε θα ήταν $r_{12'} + r_{12} < r_c + r_c = 2r_c$

Αλλά, σύμφωνα με την τριγωνική ανισότητα, $r_{12'} + r_{12} \geq r_{22'} = L \geq 2r_c$, όπερ άτοπο].

Η εικόνα του **2** που βρίσκεται πλησιέστερα προς το **1** ονομάζεται ελάχιστη εικόνα του **2** ως προς το **1** (minimum image of 2 with respect to 1).

Απλή ρουτίνα για τον υπολογισμό ελάχιστων εικόνων:

```
DO I = 1, N-1
```

```
  RXI = RX(I)
```

```
  RYI = RY(I)
```

```
  RZI = RZ(I)
```

```
DO J = I+1, N
```

```
  RXIJ = RXI - RX(J) } πραγματικό διάνυσμα από J προς I
```

```
  RYIJ = RYI - RY(J)
```

```
  RZIJ = RZI - RZ(J)
```

```
  RXIJ = RXIJ - BOXL * ANINT(RXIJ/BOXL) } διάνυσμα από ελάχιστη εικόνα J προς I
```

```
  RYIJ = RYIJ - BOXL * ANINT(RYIJ/BOXL)
```

```
  RZIJ = RZIJ - BOXL * ANINT(RZIJ/BOXL)
```

```
  RIJSQ = RXIJ**2 + RYIJ**2 + RZIJ**2
```

```
  IF (RIJSQ .LT. RCUTSQ) THEN
```

```
    --- Υπολογισμός αλληλεπίδρασης I, J ---
```

```
    --- Άθροιση ενέργειας και δυνάμεων ---
```

```
  ENDIF
```

```
END DO
```

Σημείωση: $ANINT(x) = \begin{cases} +1, & \text{αν } 0.5 < x < 1 \\ 0, & \text{αν } -0.5 < x < 0.5 \\ -1, & \text{αν } -1 < x < -0.5 \end{cases}$

2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ MONTE CARLO

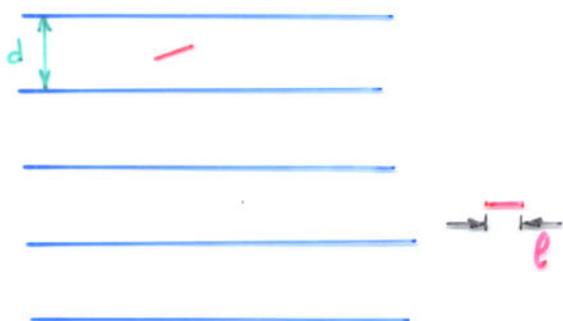
Βιβλιογραφία: Allen and Tildesley, p.110 (Chapter 4)

Kalos, M.H.; Whitlock, P.A. Monte Carlo Methods, Vol. I: Basics, Wiley, 1986.

Το όνομα **Monte Carlo** χρησιμοποιήθηκε για μία τάξη μαθηματικών μεθόδων για πρώτη φορά από επιστήμονες εργαζόμενους για την ανάπτυξη πυρηνικών όπλων στο Los Alamos των ΗΠΑ, στη δεκαετία του 1940. Ουσία των μεθόδων Monte Carlo είναι η επινόηση πειραμάτων τύχης, των οποίων η συμπεριφορά και το αποτέλεσμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση της λύσης ενός μαθηματικού προβλήματος.

2.3.1. Απαρχή των στοχαστικών πειραμάτων: "Hit or Miss Monte Carlo".

G. Comte de Buffon, 1777: Διατύπωση ενός θεωρήματος γεωμετρικών πιθανοτήτων.



Μία βελόνα, μήκους l , επιρριπίζεται τυχαία πάνω σε ένα σύνολο ισοπόσων παραλλήλων γραμμών, που απέχουν μεταξύ τους κατά d ($d > l$).

Η πιθανότητα η βελόνα να διασταυρώσει μία γραμμή είναι $\frac{2l}{\pi d}$

Lazzerini, 1901 : Εκτέλεσε στοχαστικό πείραμα, στρίβοντας και πετώντας

μια βελόνα πάνω σε επιφάνεια με παραγμένες παράλληλες γραμμές

$N_{\text{trials}} = 3407$ φορές, και μετρώοντας τον αριθμό των φορών N_{hits} κατά τις οποίες

η βελόνα διασταύρωσε μία γραμμή. Το αποτέλεσμα του πειράματος χρησιμοποιήθηκε

για την εκτίμηση του π :

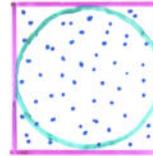
$$\pi \approx \frac{2l}{d} \frac{N_{\text{trials}}}{N_{\text{hits}}}$$

Ένας σημερινός υπολογιστής μπορεί να υπολογίσει το π με 3 σημαντικά ψηφία

αν εκτελέσει το πείραμα του Buffon 10^7 φορές. Σφάλμα της εκτίμησης: $O(N_{\text{trials}}^{-1/2})$

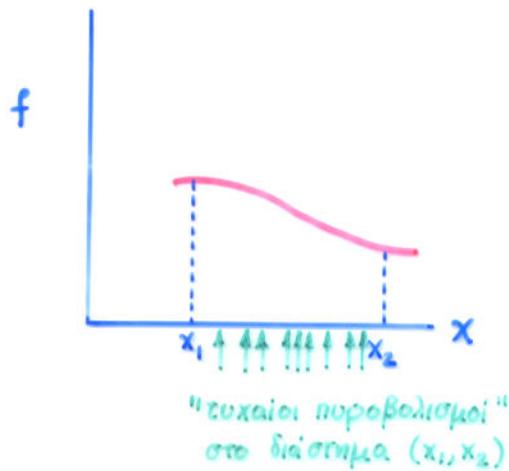
Ένα δεύτερο παράδειγμα πειράματος Monte Carlo τύπου "hit or miss":

Ευτίμηση του π με μέτρηση του
βάρατος βροχής που συλλέγεται σε
ένα κυκλικό ταψί εγγεγραμμένο
σε τετράγωνο ταψί.



$$\pi = 4 \cdot \frac{N_{\text{hits}}}{N_{\text{trials}}}$$

2.3.2. Η Monte Carlo και Μέθοδος Ολοκληρώσεως

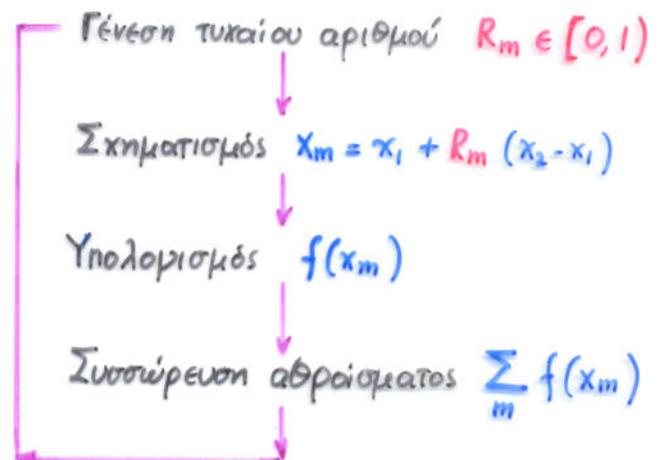
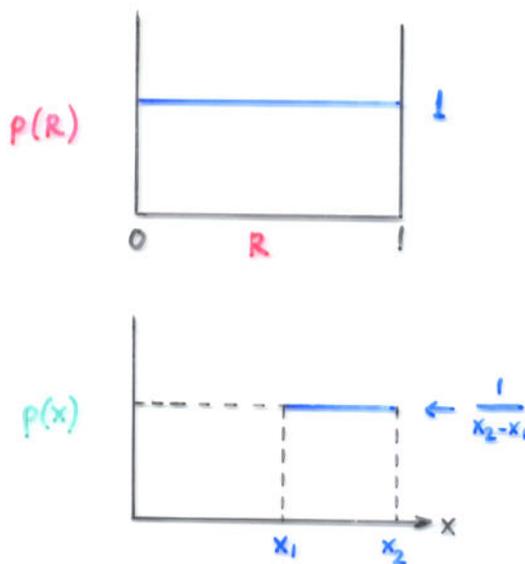


Πρόβλημα: Να υπολογισθεί το ολοκλήρωμα

$$I = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

Μία λύση: "Μέθοδος ολοκλήρωσης μέσω
τιμών με δειγματοληψία
Monte Carlo."

(Monte Carlo sample mean integration)



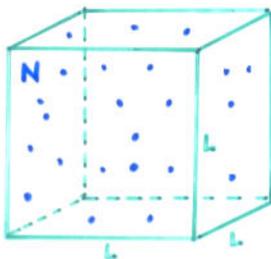
Μετά από ευτέλεση του πειράματος N_{trials} φορές, έχουμε μία ευτίμηση του
ολοκληρώματος σαν

$$I \approx \frac{(x_2 - x_1)}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} f(x_m)$$

(Θεωρητική αιτιολόγηση:
Θεώρημα μέσω τιμών του
ολοκληρωτικού λογισμού)

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο ολοκλήρωσης Monte Carlo πάνω στη συνάρτηση $f(x) = (1-x^2)^{1/2}$ μεταξύ $x=0$ και $x=1$ (τεταρτουύγιο), μπορεί να λάβει κανείς μια εκτίμηση του π με 4 σημαντικά ψηφία σε 10^7 δοκιμές.

Η ολοκλήρωση Monte Carlo δεν μπορεί να συναγωνισθεί τις συμβατικές μεθόδους ολοκλήρωσης (Simpson, Gauss) σε μία ή δύο διαστάσεις. Γίνεται, όμως, προτιμότερη απ' αυτές όταν έχουμε να κάνουμε με **πολυδιάστατες ολοκληρώσεις**.



Παράδειγμα

Υπολογισμός του ολοκληρώματος
απεικονίσεως

$$Z = \int d\underline{r}^N \exp[-\beta \mathcal{V}(\underline{r}^N)]$$

$$f(\underline{r}^N) \equiv f(r_1, \dots, r_N)$$

για N μόρια σε όγκο V υπό θερμοκρασία T .
(ολοκλήρωμα $3N$ διαστάσεων)

Αν $N = \mathcal{O}(10)$, μια καλή εκτίμηση του Z μπορεί να ληφθεί σαν

$$Z = \frac{V^N}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} \exp[-\beta \mathcal{V}(\underline{r}_1^{(m)}, \dots, \underline{r}_N^{(m)})]$$

ένα τυχαία επιλεγμένο σημείο στο χώρο απεικονίσεων διαστάσεως $3N$.

(N τριάδες τυχαίων αριθμών στο διάστημα $(0, L)$)

Η τεχνική Simpson θ' απαιτούσε υπολογισμό της $f(\underline{r}^N)$ σε όλου του κώβου ενός πλέγματος που διατρέχει το χώρο απεικονίσεων. Αν χρησιμοποιηθούν 10 σημεία ανά συνεταγμένη, θ' απαιτούνταν 10^{3N} υπολογισμοί της $f(\underline{r}^N)$.

Με ολοκλήρωση Monte Carlo μπορεί να πάρει κανείς μια καλή (κανονιστική) εκτίμηση της $f(\underline{r}^N)$ με πολύ μικρότερη προσπάθεια.

Ο άμεσος υπολογισμός του Z με ολοκλήρωση Monte Carlo καθίσταται μη εφικτός για $N = \mathcal{O}(100)$.

2.3.3. Η τεχνική Importance Sampling για τον υπολογισμό μέσω των τιμών στατιστικών συνόλων.

Έχουμε δει πως σημαντικές θερμοδυναμικές ιδιότητες μπορούν να εκφραστούν σαν μέσες τιμές στατιστικού συνόλου, της μορφής

$$\langle f \rangle_{ens} = \frac{\int d\mathbf{r}^N f(\mathbf{r}^N) \rho^{ens}(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N \rho^{ens}(\mathbf{r}^N)} \tag{2.3.1}$$

- π.χ. για $\rho^{ens}(\mathbf{r}^N) = \rho^{NVT}(\mathbf{r}^N) = \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r}^N)]$,
 $f = \mathcal{V} \rightarrow \langle f \rangle_{NVT} = U^{ex} = U(\rho, T) - U^{ig}(\rho, T)$ εσωτ. ενέργεια
- $f = \frac{1}{3} \sum_i r_i \cdot \mathbf{E}_i^{int} \rightarrow \langle f \rangle_{NVT} = PV - Nk_B T$ πίεση, μέσω virial theorem.
- $f = \exp(-\beta \mathcal{V}_{test}) \rightarrow -\ln \langle f \rangle_{NVT} = \beta \mu^{ex} = \beta \mu(\rho, T) - \beta \mu^{ig}(\rho, T)$ χημικό δυναμικό.

Θα μπορούσε κανείς να επιτιμήσει το $\langle f \rangle$ εφαρμόζοντας ολοκλήρωση Monte Carlo τόσο στον αριθμητή όσο και στον παρονομαστή της (2.3.1), δηλ.

$$\langle f \rangle \approx \frac{\sum_{m=1}^{N_{trials}} f(m) \rho^{ens}(m)}{\sum_{m=1}^{N_{trials}} \rho^{ens}(m)}$$

όπου m ένας δείκτης για τυχαία επιλεγόμενες απειμονίσεις (σημεία στο χώρο απειμονίσεων).

Αυτού του τύπου η επιτίμηση της μέσης τιμής, όμως, **δεν θα ήταν αποτελεσματική.**

Αιτία: Μερικές περιοχές του χώρου απειμονίσεων (π.χ., σε στατιστικό σύνολο NVT οι περιοχές χαμηλά \mathcal{V}) συνεισφέρουν **πολύ περισσότερο** στη διαμόρφωση της μέσης τιμής από ότι άλλες.

Αν επιλέξουμε τα σημεία δειγματοληψίας τελείως τυχαία στο χώρο απειμονίσεων, έχουμε πολύ μεγάλη πιθανότητα να πέσουμε σε καταστάσεις (απειμονίσεις) υψηλής ενέργειας, που δεν συνεισφέρουν σχεδόν τίποτα στη διαμόρφωση της μέσης τιμής $\langle f \rangle$.

Θα ήταν, λοιπόν, προτιμότερο να προβάμε σε **μή ομοιόμορφη δειγματοληψία** του χώρου απεικονίσεων, έτσι ώστε καταστάσεις μεγαλύτερης πιθανότητας (απεικονίσεις χαμηλότερης ενέργειας) να δειγματοληπτούνται πιο συχνά από ό,τι οι καταστάσεις μικρότερης πιθανότητας (απεικονίσεις υψηλότερης ενέργειας). Μιά τέτοια είδους δειγματοληψία, που επισυμπέεται κατά προτίμηση τις περιοχές εκείνες που συνεισφέρουν περισσότερο στη μέση τιμή, ονομάζεται **importance sampling**.

Θα επιδιώξουμε δειγματοληψία των καταστάσεων κατά τέτοιο τρόπο ώστε **Συχνότητα δειγματοληψίας μιάς κατάστασης $\propto p^{ens}$ της κατάστασης.**

Αν πετύχουμε μία τέτοια δειγματοληψία, τότε ο υπολογισμός κάθε μέσης τιμής $\langle f \rangle$ ανάγεται σε μία απλή λήψη του αριθμητικού μέσου όλων της f για όλες τις καταστάσεις που εδωκεφθήμε κατά την δειγματοληψία.

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} f(m) \quad (2.3.2)$$

Γεννάται, λοιπόν το ερώτημα: Δεδομένης μιάς συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας σε ένα πολυδιάστατο χώρο, πώς μπορούμε να δημιουργήσουμε ένα πεπερασμένο δείγμα σημείων του χώρου αυτού κατά τέτοιο τρόπο ώστε η συχνότητα εμφάνισης των σημείων στο δείγμα να υπακούει στη δεδομένη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας;

Ένας ευφύεστατος αλγόριθμος για την επίλυση του μαθηματικά αυτού προβλήματος είναι ο αλγόριθμος Metropolis. Πριν από την περιγραφή του θα πάμε μερικά πράγματα για αλυσίδες Markov.

2.3.4. Αλυσίδες Markov

Αλυσίδα Markov (Markov chain): Μία ακολουθία δοκιμών (στοχαστική ανέλιξη) που ικανοποιεί δύο συνθήκες:

- Η έμβαση κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο δυνατών ευβάσεων, που αποκαλείται **χώρος καταστάσεων (state space)**.
- Η έμβαση μίας δοκιμής εξαρτάται μόνον από την έμβαση της **αμέσως προηγούμενης δοκιμής**. ("μνήμη" της κατάστασης του συστήματος διατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια ενός βήματος).

Κεντρική έννοια στη θεωρία των αλυσίδων Markov:

Πιθανότητα μεταπτώσεως (transition probability)

P_{nm} = Πιθανότητα ότι μία δοκιμή οδηγεί στην κατάσταση n , δεδομένου ότι η αμέσως προηγούμενη δοκιμή έχει οδηγήσει στην κατάσταση m .

Η τιμή της P_{nm} εξαρτάται από τις τιμές των m, n , αλλά είναι ανεξάρτητη του πού ακριβώς μέσα στην ακολουθία δοκιμών γίνεται η θεωρούμενη μετάπτωση. Είναι, δηλαδή, ανεξάρτητη του αριθμού δοκιμών που έχουν επιτελεστεί ή του "χρόνου".

Συγκεντρώνοντας όλες τις τιμές P_{nm} για όλες τις δυνατές καταστάσεις n και m , σχηματίζουμε έναν **πίνακα πιθανοτήτων μεταπτώσεως (transition probability matrix)**. Ο πίνακας αυτός εμπεριέχει όλες τις πληροφορίες που χρειαζόμαστε για τη "δυναμική" που δίνει την "εξέλιξη" της ακολουθίας Markov.

Παράδειγμα (κατά Allen & Tildesley)

Παρακολουθώντας τον υπολογιστή μας έχουμε διαμορφώσει τους εφής καιόνες για τη λειτουργία του:

- Αν ο υπολογιστής λειτουργεί καλά μία μέρα, υπάρχει πιθανότητα 60% πως θα λειτουργεί καλά και την επόμενη μέρα.
- Αν ο υπολογιστής δεν λειτουργεί μία μέρα, υπάρχει πιθανότητα 70% να μην λειτουργεί και την επομένη.

Πώς εξελίσσεται στο χρόνο η κατάσταση λειτουργίας του υπολογιστή;

Η ακολουθία των ημερήσιων καταστάσεων λειτουργίας του υπολογιστή σχηματίζει αλυσίδα Markov με χώρο καταστάσεων $\{U, D\}$, όπου

U: υπολογιστής λειτουργεί

D: υπολογιστής δεν λειτουργεί.

Σύμφωνα με τα δεδομένα, τα στοιχεία του πίνακα πιθανοτήτων μεταπτώσεων είναι:

$$\begin{aligned} P_{UU} &= 0.60 & , & & P_{DU} &= 0.40 \\ P_{DD} &= 0.70 & , & & P_{UD} &= 0.30 \end{aligned}$$

$\begin{matrix} \uparrow \text{προς} & \leftarrow \text{από} \end{matrix}$

Πίνακας πιθανοτήτων μεταπτώσεων:

$$P = \begin{matrix} & \begin{matrix} \xrightarrow{\text{από}} \\ U & D \end{matrix} \\ \begin{matrix} \downarrow \text{προς} \\ U \\ D \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0.60 & 0.30 \\ 0.40 & 0.70 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Παρατήρηση $\sum_n P_{nm} = 1 \quad \forall m \quad (2.3.3)$

Το άθροισμα των στοιχείων σε κάθε στήλη του πίνακα P ισούται με 1.

(το σύστημα πρέπει να φτάνεται σε κάποια κατάσταση στο τέλος ενός βήματος).

Αυτή η ιδιότητα καθιστά τον P στοχαστικό πίνακα.

Εστω πως, όταν τον παραλαμβάνουμε, ο υπολογιστής έχει πιθανότητα 50% να λειτουργεί. Μπορούμε, λοιπόν, να γράψουμε για τις πιθανότητες των καταστάσεων ε' αυτές τις αρχικές συνθήκες:

$$\tilde{q}^{(0)} = \begin{bmatrix} q_U^{(0)} \\ q_D^{(0)} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Οι πιθανότητες λειτουργίας/μη λειτουργίας την επόμενη μέρα είναι

$$\begin{aligned} q_U^{(1)} &= q_U^{(0)} P_{UU} + q_D^{(0)} P_{DU} \\ q_D^{(1)} &= q_U^{(0)} P_{UD} + q_D^{(0)} P_{DD} \end{aligned} \quad , \quad \tilde{q}^{(1)} = \begin{pmatrix} P_{UU} & P_{UD} \\ P_{DU} & P_{DD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_U^{(0)} \\ q_D^{(0)} \end{pmatrix} = \underline{P} \tilde{q}^{(0)}$$

Παρόμοια, για τη δεύτερη μέρα έχουμε $\tilde{q}^{(2)} = \underline{P} \tilde{q}^{(1)} = \underline{P}^2 \tilde{q}^{(0)}$ και, γενικά, για την t -οστή μέρα:

$$\tilde{q}^{(t)} = \underline{P} \tilde{q}^{(t-1)} = \underline{P}^t \tilde{q}^{(0)} \quad (2.3.4)$$

← εκθέτης

Πως εξελίσσεται το άνωμα αριστερά πιθανοτήτων \tilde{q} ?

	t=0	t=1	t=2	t=3	t=4	t=5	t=6	...	t=20
q_U	0.50	0.45	0.435	0.4305	0.4292	0.4287	0.4286		0.4286
q_D	0.50	0.55	0.565	0.5695	0.5709	0.5713	0.5714	...	0.5714

Παρατήρηση: Η αλυσίδα Μαρκοβ προσεγγίζει μια οριστική κατανομή πιθανοτήτων

$$\tilde{\Pi} = \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{q}^{(t)} \quad (2.3.5)$$

Η οριακή αυτή κατανομή ικανοποιεί τη συνθήκη

$$\underline{P} \underline{\pi} = \underline{\pi} \quad (\text{συνθήκη μόνιμης κατάστασης}) \quad (2.3.6)$$

Αυτό σημαίνει πως το $\underline{\pi}$ είναι ιδιοδιάνυσμα του στοχαστικού πίνακα \underline{P} , που αντιστοιχεί σε ιδιοτιμή 1.

Το διάνυσμα πιθανοτήτων μόνιμης κατάστασης $\underline{\pi}$ καθορίζεται πλήρως από τον πίνακα \underline{P} , και δεν επηρεάζεται διάλου από το πού αρχίσαμε (δηλ. από τις αρχικές συνθήκες $q^{(0)}$). Υπό συνθήκη μόνιμης κατάστασης, κάθε μνήμη των αρχικών συνθηκών έχει εξαλειφθεί.

Η συνθήκη (2.3.6) μας πληροφορεί ότι, $\forall n$:

$$\sum_m P_{nm} \pi_m = \pi_n \Rightarrow P_{nn} \pi_n + \sum_{m \neq n} P_{nm} \pi_m = \pi_n \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum_{m \neq n} \pi_m P_{nm} = \pi_n (1 - P_{nn})$$

ολική πιθανότητα μετάβασης
από άλλες καταστάσεις
προς την n

πιθανότητα μετάβασης από την n
προς άλλες καταστάσεις

Υπό αυτή τη μορφή, η (2.3.6) εκφράζει μία συνθήκη "δυναμικής ισορροπίας".

Σημειώσεις

Αλυσίδες Markov στις οποίες μπορεί κανείς τελικά να πάει από οποιαδήποτε κατάσταση προς οποιαδήποτε άλλη κατάσταση του συστήματος, λέγονται **εργαδιές** ή **μη αναχώριμες**. Μία εργαδική αλυσίδα Markov έχει πάντα οριακή κατανομή πιθανοτήτων καταστάσεων $\underline{\pi}$. (Θεώρημα Perron - Frobenius).

Αν ο πίνακας πιθανοτήτων μεταπτώσεως είναι πλήρης (όλα τα στοιχεία μη μηδενικά), η αλυσίδα Markov είναι εργαδική.

Αν ο πίνακας πιθανοτήτων, ενδεχομένως κατόπιν μετάθεσης β των στηλών και αντίστοιχων β των γραμμών, είναι block διαγώνιος, η αλυσίδα Markov δεν είναι εργαδική.

2.3.5.

Ο αλγόριθμος Metropolis: Μία αριθμητική μέθοδος για τον υπολογισμό μέσων τιμών ως προς δεδομένη πολυδιάστατη κατανομή πυκνότητας πιθανότητας.

Διατύπωση του μαθηματικού προβλήματος

Δίνεται: Μία κατανομή πιθανότητας στον πολυδιάστατο χώρο.

Κατανομή ορίζεται από τις πιθανότητες Π_m να βρίσκεται κανείς σε κάθε σημείο m του πολυδιάστατου χώρου.

[Σημείωση : ο πολυδιάστατος χώρος μπορεί να είναι διακριτός ($\Pi_m =$ πιθανότητα διακριτού σημείου m) ή συνεχής ($\Pi_m = \rho(\underline{x}_m) d\underline{x}$, όπου $\rho(\underline{x}_m)$ μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας και $d\underline{x}$ ένας στοιχειώδης όγκος του πολυδιάστατου χώρου γύρω από το σημείο \underline{x}_m)].

Ζητείται: Μία αποτελεσματική αριθμητική διαδικασία **δειγματοληψίας** του πολυδιάστατου χώρου, σύμφωνα με την κατανομή πιθανοτήτων $\{\Pi_m\}$.
Σαν "δειγματοληψία" εννοούμε την επιλογή μίας πεπερασμένης ακολουθίας σημείων (καταστάσεων)

$$m_1, m_2, m_3, \dots, m_t, \dots, m_{N_{\text{trials}}}$$

όπου μία συγκεκριμένη κατάσταση μπορεί να εμφανίζεται περισσότερες της μιας φορές στην ακολουθία, τέτοια ώστε η συχνότητα (πιθανότητα) εύρεσης κάθε κατάστασης m_t μέσα στην ακολουθία είναι ίση με τη δεδομένη πιθανότητα Π_{m_t} .

Αν κατορθώσουμε να σχηματίσουμε αυτήν την ακολουθία, τότε θα είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τη μέση τιμή οποιασδήποτε συνάρτησης ορισμένου πάγκω στον δεδομένο πολυδιάστατο χώρο ως προς τη δεδομένη κατανομή πιθανοτήτων, σαν

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N_{\text{trials}}} \sum_{t=1}^{N_{\text{trials}}} F(m_t) \quad (2.3.7)$$

πραγματική
μέση τιμή

μέση τιμή πεπερασμένου
δείγματος καταστάσεων

Λύση Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.;
Teller, E. J.Chem.Phys. 1953, 21, 1087-92 (MR²T² method).

Δημιουργία του αντιπροσωπευτικού δείγματος σημείων υπό μορφή αλυσίδας Markov.
Κάθε σημείο δημιουργείται από το προηγούμενο, σύμφωνα με ορισμένους
στοχαστικούς κανόνες:

$$m_1 \rightarrow m_2 \rightarrow \dots \rightarrow m_t \rightarrow \dots \rightarrow m_{N_{\text{trials}}}$$

Ο πίνακας μεταπτώσεως της αλυσίδας Markov επιλέγεται σαν:

$$P_{nm} = \begin{cases} C_{nm}, & \text{εάν } \Pi_n \geq \Pi_m, n \neq m \\ C_{nm} \frac{\Pi_n}{\Pi_m}, & \text{εάν } \Pi_n < \Pi_m, n \neq m \end{cases} \quad (2.3.8)$$

↑ προς ↑ από

$$P_{nm} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{nm}$$

όπου \underline{C} ένας συμμετρικός στοχαστικός πίνακας, δηλ. ένας πίνακας μη
αρνητικών στοιχείων και ικανοποιούν τις συνθήκες:

$$C_{nm} = C_{mn} \quad (2.3.9)$$

$$\sum_n C_{nm} = 1$$

"underlying matrix of the Markov chain"
"matrix of attempt probabilities".

C_{nm} = πιθανότητα να επιχειρηθεί μία κίνηση από την κατάσταση m
προς την κατάσταση n . Συνήθως οι κινήσεις επιχειρούνται
μόνο μεταξύ καταστάσεων του χωριδιώστατου χώρου και βρίσκονται
κοντά μεταξύ τους. Με άλλα λόγια, τα στοιχεία του πίνακα \underline{C}
είναι όλα 0, εκτός από μερικά που αντιστοιχούν σε ζεύγη παραληψίων
καταστάσεων. Συνήθως η κατανομή πιθανοτήτων C_{nm} είναι ομοιόμορφη
μέσα σε ένα μικρό πολυδιάστατο χώρο γύρω από την κατάσταση αφετηρίας
 m . (Επιχειρείται κίνηση από την m προς οποιαδήποτε από τις παραληψίες
καταστάσεις n στο χώρο με ίση πιθανότητα).

Η απαίτηση (2.3.8) γράφεται επίσης σαν

$$P_{nm} = C_{nm} \min\left(1, \frac{\overset{\text{πρός}}{\Pi_n}}{\underset{\text{από}}{\Pi_m}}\right)$$

move probability attempt probability acceptance probability

δηλ.

$$\min\left(1, \frac{\overset{\text{πρός}}{\Pi_n}}{\underset{\text{από}}{\Pi_m}}\right) = \text{πιθανότητα αποδοχής μίας κίνησης που επιχειρήθηκε. (2.3.10)}$$

ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟΠΟΛΙΣ (Metropolis Selection Criterion)

- Αν η κατάσταση n , προς την οποία επιχειρήθηκε κίνηση από την κατάσταση m , είναι πιθανότερη από την κατάσταση m , τότε γίνεται δευτή η "νέα" κατάσταση n σαν επόμενη κατάσταση της αλυσίδας Markov.
- Αν η κατάσταση n , προς την οποία επιχειρήθηκε κίνηση από την κατάσταση m , είναι λιγότερο πιθανή από την κατάσταση m , τότε
 - Η "νέα" κατάσταση n γίνεται δευτή σαν επόμενη κατάσταση της αλυσίδας Markov με πιθανότητα $\Pi_n/\Pi_m < 1$.
 - Αλλιώς (δηλ. με πιθανότητα $1 - \Pi_n/\Pi_m$) η κατάσταση n δεν γίνεται δευτή σαν επόμενη κατάσταση της αλυσίδας Markov, και η κατάσταση αφετηρίας m διατηρείται για ένα βήμα σαν επόμενη κατάσταση της αλυσίδας. Στην περίπτωση αυτή λέμε πως έχουμε απόρριψη του επιχειρηθέντος βήματος από m προς n .

Ιδιότητες του πίνακα μεταπτώσεως \underline{P} κατά Metropolis

- Ο πίνακας \underline{P} είναι στοχαστικός: $\sum_n P_{nm} = 1$ (2.3.11)
(εκ κατασκευής, πρβλ. (2.3.8))

- Ο πίνακας \underline{P} υπακούει τη συνθήκη **μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας** (microscopic reversibility, or detailed balance):

$$\pi_m P_{nm} = \pi_n P_{mn} \quad (2.3.12)$$

$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \text{προς} & \text{από} \end{matrix}$

Πιθανότητα να επιτελεσθεί κίνηση $m \rightarrow n$ Πιθανότητα να επιτελεσθεί κίνηση $n \rightarrow m$

Απόδειξη:

Έστω πως, για τις δύο καταστάσεις που μας ενδιαφέρουν, $\pi_n \geq \pi_m$.

Τότε, από την εξίσωση (2.3.8),

$$\left. \begin{aligned} \pi_m P_{nm} &= \pi_m C_{nm} \\ \pi_n P_{mn} &= \pi_n \left(C_{mn} \frac{\pi_m}{\pi_n} \right) = C_{mn} \pi_m = \pi_m C_{mn} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \pi_m P_{nm} = \pi_n P_{mn}$$

Αλλά ο \underline{C} είναι συμμετρικός, άρα $C_{nm} = C_{mn}$

Η απόδειξη για $\pi_n < \pi_m$ επιτυγχάνεται κατά εντελώς ανάλογο τρόπο (αντιστροφή ρόλων m, n)

- Η $\underline{\pi}$ είναι η οριακή κατανομή α priori πιθανοτήτων που αντιστοιχεί στον πίνακα μεταπτώσεως \underline{P} .

Απόδειξη.

Στόχος μας είναι να δείξουμε πως, αν συνέπεια των επιλογών του αλγορίθμου MR²T² (εξίσ. 2.3.8, 2.3.9) ικανοποιείται η συνθήκη $\underline{P} \underline{\pi} = \underline{\pi}$.

Το i -στό στοιχείο του γινομένου $\underline{P} \underline{\pi}$ είναι:

$$\sum_m P_{im} \pi_m = \sum_m P_{im} \pi_m = \pi_i \sum_m P_{im} = \pi_i \cdot 1 = \pi_i$$

\uparrow μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα, (2.3.12) \uparrow ολοκλήρωση πάνω στον \underline{P} , (2.3.11)

Συνδυάζοντας, λοιπόν, τη ιδιότητα αυτή για όλα τα στοιχεία, $\underline{P} \underline{\pi} = \underline{\pi}$ (2.3.13)

Η εξίσωση (2.3.13) εξασφαλίζει ότι, οποιαδήποτε και να είναι η αρχική κατάσταση αφετηρίας της αλυσίδας Μαρκοβ, μία αλυσίδα αρκετά μεγάλου μήκους θα αποτελεί αντιπροσωπευτικό δείγμα της δεδομένης κατανομής $\underline{\Pi}$.

Σημείωση

- Η συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας (2.3.12) δεν είναι απόλυτα αναγκαία προκειμένου η $\underline{\Pi}$ να αποτελεί ασυμπτωτική κατανομή α ρησών πιθανοτήτων για τον πίνακα \underline{P} . Ο αλγόριθμος Μετροπόλις, που βασίζεται σ' αυτήν, είναι όμως πολύ αποτελεσματικός σε σχέση με άλλους αλγόριθμους που μπορούν να κατασκευαστούν. (σδηκί, δηλ. σε ταχεία σύμμιση της διημαρφαμένης αλυσίδας Μαρκοβ προς την $\underline{\Pi}$).
- Η συνθήκη συμμετρίας του πίνακα \underline{C} , εξίσ. (2.3.9), δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου ο \underline{P} να υπακούει τη συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας. Στην πράξη χρησιμοποιούνται συχνά αλγόριθμοι με $C_{mn} \neq C_{nm}$ και τροποποιημένα κριτήρια απόδοσης έτσι ώστε να εξασφαλίζεται $\Pi_n P_{nm} = \Pi_m P_{mn}$. ("Smart Monte Carlo methods").
- Για τον ορισμό του πίνακα μεταπτώσεων μέσω των εξισώσεων (2.3.8) αρκεί να γνωρίζουμε την κατανομή πιθανοτήτων $\underline{\Pi}$ με αριθμούς μιας αυθαίρετης πολλαπλασιαστικής σταθεράς. Αυτό συμβαίνει διότι στον ορισμό των στοιχείων του \underline{P} κατά Μετροπόλις εμφανίζονται μόνον λόγοι α ρησών πιθανοτήτων. Αυτή η διαπίστωση κάνει ιδιαίτερα εύκολη την εφαρμογή του αλγόριθμου MR^2T^2 σε στατιστικο-μηχανικά προβλήματα.

Ροή υπολογισμών σε Metropolis Monte Carlo

Αρχική κατάσταση m

Απόπειρα σταχειώδους κίνησης προς
μιά (γειτονική) κατάσταση n

με πιθανότητα C_{nm}

[Συνήθως η n επιλέγεται τυχαία μεταξύ
των καταστάσεων στη γειτονιά της m . Με
άλλα λόγια, η C_{nm} ορίζει μια ομοιόμορφη
κατανομή σε κάποιο χωρίο του πολυδιάστατου
χώρου με κέντρο το m]

Σύγκριση α ρηθιού πιθανοτήτων Π_n, Π_m

$\Pi_n \geq \Pi_m$

Η κατάσταση n λαμβάνεται
σαν επόμενη κατάσταση της
αλυσίδας Markov.

Έτσι, η n γίνεται η
παραία κατάσταση του συστήματος.

"ΑΠΟΔΟΧΗ
ΚΙΝΗΣΗΣ
 $m \rightarrow n$ "

$\Pi_n < \Pi_m$

Δημιουργία ενός τυχαίου αριθμού $\epsilon \in [0, 1)$

Σύγκριση του τυχαίου αριθμού

προς τον λόγο Π_n / Π_m

Τυχαίος αριθμός $< \Pi_n / \Pi_m$:

Η κατάσταση n λαμβάνεται
σαν επόμενη κατάσταση της
αλυσίδας Markov, δηλ. καθίσταται
παραία κατάσταση του συστήματος

Τυχαίος αριθμός $> \frac{\Pi_n}{\Pi_m}$:

Η κατάσταση m
διατηρείται σαν
επόμενη κατάσταση
της αλυσίδας Markov,
δηλ. η παραία κατά-
σταση δεν μεταβάλλεται.
"ΑΠΟΡΡΙΨΗ ΚΙΝΗΣΗΣ $m \rightarrow n$ "

Παραία κατάσταση χρησιμοποιείται στη εκκτίρηση μέσων όρων.

Είναι το μέγεθος του δείγματος καταστάσεων ίσο με το επιθυμητό;

ΟΧΙ

ΝΑΙ

"ΑΠΟΠΕΙΡΑ
ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΟΥΣ
ΚΙΝΗΣΗΣ
 $m \rightarrow n$ "

2.3.6. Προσομοίωση NVT Monte Carlo ενός αβλού ρευστά με τον αλγόριθμο Metropolis (π.χ. υγρά αργά, παρισταμένου με αλληλεπιδράσεις LJ προσέτιπές κατά σειρά).

Στόχος: Δημιουργία μιάς ακολουθίας απεικονίσεων N μορίων σε όγκο V , που δειγματοληπτεί ασυμπτωτικά τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του κανονικού στατιστικού αβλάου (NVT).

Αντιστοιχίες:

Πολυδιάστατος χώρος \rightarrow Χώρος απεικονίσεων (r_1, \dots, r_N)

Καταστάσεις (σημεία) \rightarrow Απεικονίσεις

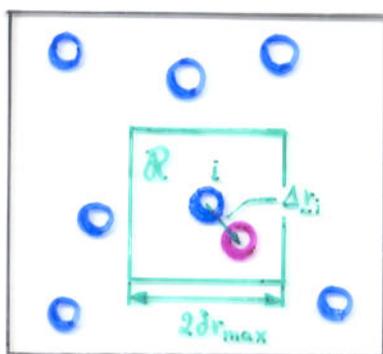
$\Pi_m \rightarrow \rho^{NVT}(r_1^{(m)}, r_2^{(m)}, \dots, r_N^{(m)}) d\mathbf{r}^N$
($d\mathbf{r}^N =$ στοιχειώδης όγκος χώρου απεικονίσεων)

$\Pi_n / \Pi_m \rightarrow \rho^{NVT}(r_1^{(n)}, \dots, r_N^{(n)}) / \rho^{NVT}(r_1^{(m)}, \dots, r_N^{(m)}) \equiv \rho_h^{NVT} / \rho_m^{NVT}$

Σημείωση: $\rho^{NVT}(r_1^{(m)}, \dots, r_N^{(m)}) = \frac{\exp[-\beta V(r_1^{(m)}, \dots, r_N^{(m)})]}{\Xi(N, V, T)} = \rho_m^{NVT} = \frac{\exp(-\beta V_m)}{\Xi}$

και $\frac{\rho_n^{NVT}}{\rho_m^{NVT}} = \frac{\exp[-\beta V_n]}{\exp[-\beta V_m]} = \exp[-\beta(V_n - V_m)] = \exp[-\beta \Delta V_{m \rightarrow n}]$

Στοιχειώδης κίνηση:



Μετακίνηση ενός τυχαία επιλεγμένου μορίου

κατά ένα τυχαίο διάνυσμα μετατόπισης Δr_i .

Καθεμιά από τις συνιστώσες του Δr_i ακολουθεί

ομοιόμορφη κατανομή μέσα στο διάστημα $(-\delta r_{max}, \delta r_{max})$.

Η κατανομή νέων θέσεων του μορίου είναι ομοιόμορφη μέσα σε έναν κύβο ακτίνας δr_{max} με κέντρο την αρχική του θέση.

$$C_{nm} = \begin{cases} \frac{1}{N} \frac{1}{N_R} & , \Delta r_i \in R \\ 0 & , \Delta r_i \notin R \end{cases}$$

από. μορίων από. δυνατών νέων θέσεων στον κύβο R $\begin{matrix} \text{Εν κατασκευής,} \\ \text{C είναι συμμετρικός} \end{matrix}$

Κριτήριο επιλογής Metropolis: εξαρτάται από μεταβολή δυναμικής ενέργειας

$$\min \left(1, \frac{\rho_n^{NVT}}{\rho_m^{NVT}} \right) = \begin{cases} 1, & \text{εάν } V_n \leq V_m \\ \exp[-\beta \Delta V_{m \rightarrow n}], & \text{εάν } V_n > V_m \end{cases}$$

Ροή Υπολογισμών σε προσομοίωση NVT Monte Carlo Υγρού Αργού

(Τέλος προηγούμενου βήματος)

Απεικόνιση m

ΕΠΙΧΕΙΡΕΙΤΑΙ
ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ
ΚΙΝΗΣΗ

Γένεση τυχαίου αριθμού:

Τυχαία επιλογή ενός από τα N μόρια, θέσεως $r_i^{(m)}$

Γένεση τριών τυχαίων αριθμών:

Τυχαία επιλογή διανύσματος μετατοπίσεως Δr_i για το επιλεγέν μόριο

Υπολογισμός νέας (δοκιμαστικής) θέσεως για το μόριο i

$$r_i^{(n)} = r_i^{(m)} + \Delta r_i$$

Δημιουργείται έτσι μία νέα (δοκιμαστική) απεικόνιση n .

Υπολογισμός μεταβολής στην ολική δυναμική ενέργεια \mathcal{V} μεταξύ παλαιάς (m) και νέας (n) απεικόνισης (μεταβολή ενέργειας που αιδώνεται το μόριο i)

$$\Delta \mathcal{V} = \mathcal{V}(n) - \mathcal{V}(m)$$

$\Delta \mathcal{V} < 0$?

ΝΑΙ

Δοκιμαστική απεικόνιση n γίνεται αποδεκτή εάν τρέχουσα απεικόνιση "ΑΠΟΔΟΧΗ"

ΟΧΙ

Σχηματισμός $\exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{V}}{k_B T}\right)$

Γένεση τυχαίου αριθμού $s \in [0, 1)$

$s \leq \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{V}}{k_B T}\right)$?

ΝΑΙ

Δοκιμαστική απεικόνιση n γίνεται αποδεκτή σαν τρέχουσα απεικόνιση "ΑΠΟΔΟΧΗ"

ΟΧΙ

Δοκιμαστική απεικόνιση n απορρίπτεται.

Απεικόνιση m φυλάσσεται εάν τρέχουσα απεικόνιση

"ΑΠΟΡΡΙΨΗ"

ΚΙΝΗΣΗ
ΓΙΝΕΤΑΙ ΑΠΟΔΕΚΤΗ/
ΑΠΟΡΡΙΨΤΕΤΑΙ
ΒΑΣΕΙ
ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ

Πιθανότητα
αποδοχής:
 $\min\left(1, e^{-\frac{\Delta \mathcal{V}}{k_B T}}\right)$

Τα χαρακτηριστικά της τρέχουσας απεικόνισης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό μέσων όρων

Δημιουργήθηκε ο απαιτούμενος αριθμός απεικονίσεων;

ΝΑΙ

Ανακύλιση,
λαμβάνοντας σαν m
την τρέχουσα
απεικόνιση

ΟΧΙ

Μοριακά Συστήματα:

Οι στοιχειώδεις κινήσεις πρέπει να μεταβάλλουν όλα τα μοριακά βαθμιά ελευθερίας:

- Μετατόπιση κέντρου μάζας τυχαία επιλεγμένου μορίου κατά τυχαίο διάνυσμα.
- Περιστροφή τυχαία επιλεγμένου μορίου κατά τυχαία γωνία περί άξονα τυχαίας διεύθυνσης (ή επιλογή τυχαίων γωνιών Euler για τον προσανατολισμό μορίου)
- Στρέψη περί τυχαίο δεσμό κατά τυχαία διέδρη γωνία για εύκαμπτα μόρια.

Μέγιστη Μετατόπιση (δr_{max})

Πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να επιτρέπει όσο το δυνατό αποτελεσματικότερη διερεύνηση του χώρου απεικονίσεων. (π.χ. μέγιστη μέση τετραγωνική μετατόπιση των μορίων για δεδομένο αριθμό κινήσεων ή για δεδομένο χρόνο CPU).

Παραδοσιακά, το δr_{max} επιλέγεται έτσι ώστε 50% των επιχειρημένων κινήσεων να γίνεται δευτά. (λόγος αποδοκιά = acceptance ratio = 0.50).

Υπάρχουν ενδείξεις πως πιο τολμηρές μετατοπίσεις (παμκλότεροι λόγοι αποδοκιά) είναι πιο αποτελεσματικές.

Αρχική Απεικόνιση

Συμφέρει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερης πιθανότητας υπό τις προσομοιωμένες συνθήκες, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος που δα支ανάται για εξισορρόπηση της προσομοίωσης.

Παραδοσιακή τεχνική για προσομοίωση υγρών: Έναρξη με κρύσταλλο (fcc) και "πήδη" προς υγρές απεικονίσεις. Εξασφαλίζει μη αλληλεπικάλυψη των μορίων.

Μία άλλη τεχνική: Τυχαία ένθεση μορίων στο κουτί της προσομοίωσης υπό την επιθυμούμενη πυκνότητα, και απομάκρυνση αλληλεπικαλύψεων με ελαχιστοποίηση ενέργειας.

Η τελευταία απεικόνιση από προηγούμενη προσομοίωση MC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αρχική απεικόνιση για νέα προσομοίωση υπό παραπλήσιες συνθήκες.

Εξισορρόπηση

Αρχικά, η κατανομή πιθανοτήτων του δείγματος απεικονίσεων (αλυσίδας Μαρκοβ) της προσομοίωσης είναι $\tilde{q}^{(0)} = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0)$

[το σύστημα βρίσκεται στην αρχική απεικόνιση].

Καθώς προχωρεί η προσομοίωση, η κατανομή του δείγματος απεικονίσεων προσεγγίζει την κατανομή μόνιμης κατάστασης που αντιστοιχεί στον πίνακα μεταπτώσεως του Metropolis: $\lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{q}^{(t)} = \tilde{\pi}$

(Η δημιουργούμενη αλυσίδα απεικονίσεων δειγματοληπτεί ασυμπτωτικά την κατανομή πιθανοτήτων του υπό μελέτη στατιστικού συνόλου).

Η αρχική περίοδος της προσομοίωσης είναι **περίοδος εξισορρόπησης**, και δεν πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στη λήψη μέσω των τιμών.

Στο τέλος της περιόδου εξισορρόπησης, κάθε μνήμη της αρχικής απεικόνισης πρέπει να έχει παθεί.

Κριτήρια εξισορρόπησης

- Παρακολούθηση δυναμικής ενέργειας και πίεσης: Η περίοδος εξισορρόπησης πρέπει να επεταθεί μέχρις ότου αυτές οι ιδιότητες δεν δείχνουν καμία συστηματική μεταβολή με το χρόνο προσομοίωσης, αλλ' απλώς διακυμαίνονται τυχαία γύρω από σταθερές μέσες τιμές.
- Παρακολούθηση δομής ρευστού: Όλα τα δομικά χαρακτηριστικά πρέπει να έχουν σταθεροποιηθεί. Σε περίπτωση που η αρχική απεικόνιση έχει τη μορφή κρυσταλλικού πλέγματος, πρέπει να έχει εξαφανιστεί κάθε ίχνος κρυσταλλικής τάξης (εξέταση μεταφορικών και ωριότροφικών παραμέτρων τάξης.)
- Μέση τετραγωνική μετατόπιση κέντρων μαζών μορίων σε προσομοίωση ρευστού πρέπει ν' αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. (δυμερισμός διαχύσεως).

Εμπειρικός κανόνας: Για υγρά μικρού μοριακού βάρους, 500N-1000N βήματα είναι συνήθως επαρκή για εξισορρόπηση (N = αριθμός κέντρων αλληλεπίδρασης) αν κανείς αρχίζει από ρεαλιστική αρχική απεικόνιση.

2.3.7. Προσομοίωση Monte Carlo στο Ισόθερμο-Ισοβαρές (NPT) Στατιστικό Σύνολο

(Wood, 1968)

Ευχερής, γιατί αντιστοιχεί στις συνθήκες υπό τις οποίες μετρώνται πειραματικά οι θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Δεν υφίσταται στο πρόβλημα εμφάνισης δύο φάσεων στο ίδιο κουτί προσομοίωσης, όπως η προσομοίωση NVT.

Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας:

$$\rho(\underline{r}^N; V) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{V}(\underline{r}^N) + PV)]}{Z_{NPT}}$$

← διαμορφώνεται

Πρόβλημα στη χρήση (\underline{r}^N, V) σαν βαθμών ελευθερίας της προσομοίωσης: Τα όρια μεταξύ των οποίων λαμβάνουν τιμές οι συνιστώσες του διανύσματος θέσεων \underline{r}^N εξαρτώνται από τον όγκο V . Για να αποφύγουμε αυτή την αλληλεξάρτηση μεταξύ των πεδίων ορισμού των βαθμών ελευθερίας, εισάγουμε αλληκλιμασμένες συντεταγμένες (scaled coordinates) $\underline{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$

όπου $\xi_i = \frac{1}{L} r_i$, $0 \leq \xi_i \leq 1$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο $(\underline{\xi}^N; V)$ γράφεται ως εξής:

$$\rho(\underline{\xi}^N; V) d\underline{\xi}^N dV = \rho(\underline{r}^N; V) d\underline{r}^N dV = \rho(\underline{r}^N; V) L^{3N} d\underline{\xi}^N dV = \rho(\underline{r}^N; V) V^N d\underline{\xi}^N dV$$

ή

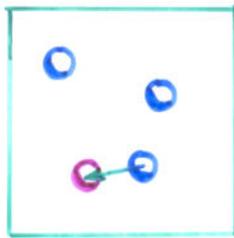
$$\rho(\underline{\xi}^N; V) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{V}(\underline{\xi}^N; V) + PV)]}{Z_{NPT}} V^N = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{V}(\underline{\xi}^N; V) + PV) + N \ln V]}{Z_{NPT}}$$

Λόγος πιθανοτήτων δύο καταστάσεων:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{V}_n + P V_n) + N \ln V_n]}{\exp[-\beta(\mathcal{V}_m + P V_m) + N \ln V_m]} = \exp\left[-\beta\left(\mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m + P(V_n - V_m) - \frac{N}{\beta} \ln \frac{V_n}{V_m}\right)\right]$$

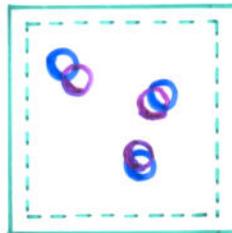
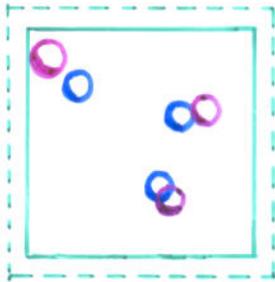
$$\text{ή } \frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\left[-\beta\left(\Delta\mathcal{V} + P\Delta V - \frac{N}{\beta} \ln \frac{V_n}{V_m}\right)\right]$$

χρησιμοποιείται στη θέση του $\Delta\mathcal{V}$ στο κριτήριο αποδοχής Metropolis.



Μετατόπιση
 Τυχαία επιλεγμένου
 μορίου

$$\min(1, \exp[-\beta \Delta \mathcal{V}])$$



$$\min(1, \exp[-\beta(\Delta \mathcal{V} + P \Delta V - \frac{N}{\beta} \ln \frac{V_{new}}{V_{old}})])$$

Διαστολή/συστολή ορίων του υακτιού,
 υπό διατήρηση όλων των ανηγμένων
 εντεταγμένων των ατόμων.
 (μετατόπιση τύπου affine των ατομικών κέντρων)

Υπολογισμός μεταβολής ενέργειας κατά κίνηση διαμέσου όγκου:

$$\mathcal{V}_m = 4\epsilon \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{\sigma}{L_m S_{ij}^{(m)}} \right)^{12} - 4\epsilon \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{\sigma}{L_m S_{ij}^{(m)}} \right)^6 = \mathcal{V}_m^{(12)} + \mathcal{V}_m^{(6)}$$

↑ υψώνεται κυρίως
στη κλίση.

$$\mathcal{V}_n = \mathcal{V}_m^{(12)} \left(\frac{L_m}{L_n} \right)^{12} + \mathcal{V}_m^{(6)} \left(\frac{L_m}{L_n} \right)^6 \quad [\text{ανηγμένες εντεταγμένες δεν μεταβάλλονται}]$$

(Το παραπάνω τέχνασμα προϋποθέτει πως υπάρχει μόνο ένα χαρακτηριστικό μήκος στη συνάρτηση δυναμική. Στην περίπτωση μοριακών συστημάτων, πρέπει να υπολογιστεί για $n \gg 1$).

Η σχετική συχνότητα των στοιχειωδών κινήσεων μετατόπισης (περιστροφής, στρέψης γωνιών περιστροφής) και διακείμενου όγκου πρέπει να εξασφαλίσει την ταχύτερη δυνατή εξισορρόπηση ως προσομοίωσης. Ο Jorgensen συνιστά 1 διακείμενο όγκο κάθε 6N ανίσεις.

2.3.8. Προσομοίωση Monte Carlo στο μέγα κανονικό στατιστικό ensemble (μVT)
(Grand Canonical Monte Carlo - Norman and Filinov, 1969).

Συνάρτηση πιθανότητας πιθανότητας:

$$\rho(\underline{r}^N; N) = \frac{1}{N!} \frac{\exp(N\beta\mu)}{\Lambda^{3N}} \exp[-\beta V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] \cdot \frac{1}{\Xi}$$

Υπάρχει αλληλεξάρτηση μεταξύ των βαθμών ελευθερίας \underline{r}^N και N . Μάλιστα, οι διαστάσεις του ρ εξαρτώνται από το N . Για να αποφευχθεί αυτό, χρησιμοποιούμε ανηγμένες συντεταγμένες (scaled coordinates) $(\underline{s}_1, \dots, \underline{s}_N)$

όπου
$$s_i^\alpha = V^{-1/3} r_i^\alpha \quad 0 \leq s_i^\alpha \leq 1.$$

Μετατροπή:

$$\rho(\underline{r}^N; N) d\underline{r}^N = \rho(\underline{s}^N; N) d\underline{s}^N \Rightarrow \rho(\underline{s}^N; N) = V^N \rho(\underline{r}^N; N)$$

ή

$$\rho(\underline{s}^N; N) = \frac{\exp[-\beta(V(\underline{s}^N) - N\mu) - \ln N! - 3N \ln \Lambda + N \ln V]}{\Xi}$$

↑ αδιάστατο μέγεθος

Παίρνοντας τον λόγο των ρ που αντιστοιχούν σε δύο μικροκαταστάσεις, με διαφορετικά \underline{s}^N και N :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_n}{\rho_m} &= \frac{\exp[-\beta(V_n - N_n\mu) - \ln N_n! - 3N_n \ln \Lambda + N_n \ln V]}{\exp[-\beta(V_m - N_m\mu) - \ln N_m! - 3N_m \ln \Lambda + N_m \ln V]} = \\ &= \exp[-\beta(V_n - V_m) + \beta\mu(N_n - N_m) - \ln \frac{N_n!}{N_m!} - 3(N_n - N_m) \ln \Lambda + (N_n - N_m) \ln V] \end{aligned}$$

Ειδικότερα:

- Αν $N_n - N_m = 1$ ($m \rightarrow n$: δημιουργία ενός μορίου)

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp[-\beta(V_n - V_m) + \beta\mu - \ln(N_m + 1) - 3 \ln \Lambda + \ln V] = \exp[-\beta(V_n - V_m) + \ln \left(\frac{zV}{N_m + 1} \right)]$$

όπου $z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$, μία σταθερά της προσομοίωσης με διαστάσεις V^{-1}

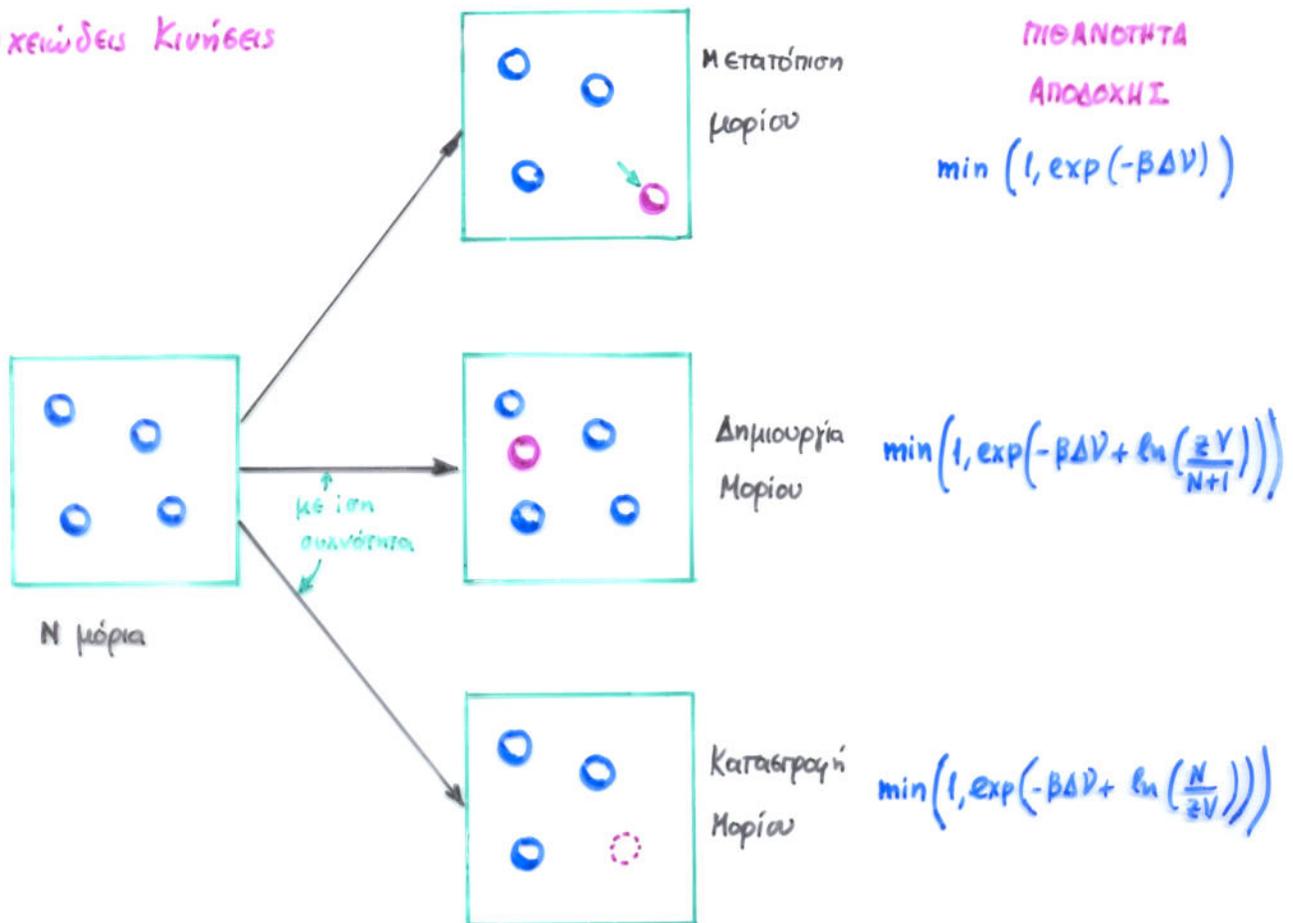
- Αν $N_n - N_m = -1$ ($m \rightarrow n$: κατασπαγή ενός μορίου)

$$\frac{P_n}{P_m} = \exp[-\beta(V_n - V_m) - \beta\mu + \ln N_m + 3\ln \Lambda - \ln V] = \exp[-\beta(V_n - V_m) + \ln\left(\frac{N_m}{zV}\right)]$$

- Αν $N_n = N_m$ ($m \rightarrow n$: κίνηση που δεν μεταβάλλει αριθμό μορίων)

$$\frac{P_n}{P_m} = \exp[-\beta(V_n - V_m)]$$

Στοιχειώδεις Κινήσεις



Τροποποίηση Adams (1974)

Χωρισμός του μ σε τμήμα ιδανικά αερίων και τμήμα περιστάσις:

$$\mu = \mu^{ex} + \mu^{ig} = \mu^{ex} + \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\langle N \rangle_{\mu VT}}{V} \Lambda^3 \right) = \underbrace{\mu^{ex} + k_B T \ln \langle N \rangle_{\mu VT}}_{k_B T B} + k_B T \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right)$$

Η προσομοίωση διεξάγεται υπό σταθερά B, V, T .

Το ημιμικρό δυναμικό μ^{ex} μπορεί να υπολογιστεί αφού προσδιοριστεί το $\langle N \rangle_{\mu VT} = \langle N \rangle_{BVT}$ κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, μέσω του ορισμού του B .

Σημείωση:

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} = \frac{\exp(B) \Lambda^3/V}{\Lambda^3} = \frac{\exp(B)}{V}, \text{ ή } zV = \exp(B)$$

Οι πιθανότητες αποδοχής εκφράζονται συναρτήσει του B εάν

$$\min \left(1, \frac{1}{N+1} \exp[-\beta\Delta V + B] \right) \quad \text{δημιουργία μορίου}$$

$$\min \left(1, N \exp[-\beta\Delta V - B] \right) \quad \text{καταστροφή μορίου}$$

Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου Grand Canonical Monte Carlo είναι ότι επιτρέπει τον άμεσο υπολογισμό ελεύθερων ενεργειών, μιά και επιτελείται υπό καθορισμένο μ .

Η μέθοδος προφέρεται για τη μελέτη ισορροπιών προσρόφησης (επιφάνειες, πόροι).

$$\text{"Fugacity"} \quad f = \frac{1}{\beta\Lambda^3} \exp(\beta\mu) = \frac{\exp(B)}{\beta V} \Rightarrow B = \ln(\beta f V)$$

2.4. Η ΜΕΘΟΔΟΣ MOLECULAR DYNAMICS

Στόχος: Προσομοίωση της εξέλιξης στο χρόνο ενός μικροσκοπικού μοντέλου του υπό μελέτη υλικού συστήματος. Εκτίμηση δομικών χαρακτηριστικών, θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, ιδιοτήτων μεταφοράς και ρυθμών των δυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα.

Πλεονέκτημα, σε σχέση με Monte Carlo: Παρέχει δυναμικές πληροφορίες.

2.4.1. Καταstrώσεις των Εξισώσεων Κινήσεως

(Goldstein, H. *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, 1980)

Καταstrωση Lagrange:
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0 \quad (2.4.1)$$

q_k : γενικευμένες συντεταγμένες (ανεξάρτητες μεταξύ τους)

$\mathcal{L} = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) = \mathcal{K} - \mathcal{V}$: Συνάρτηση Lagrange (Lagrangian)

$\mathcal{K} = \mathcal{K}(q, \dot{q}, t)$: Συνάρτηση κινητικής ενέργειας

$\mathcal{V} = \mathcal{V}(q, t)$: Συνάρτηση δυναμικής ενέργειας.

Αρχή του Hamilton (variational): Για ένα μηχανικό σύστημα στο οποίο όλες οι δυνάμεις προέρχονται από ένα γενικευμένο βαθμωτό δυναμικό \mathcal{V} , που μπορεί να είναι συνάρτηση των γενικευμένων συντεταγμένων, ταχυτήτων, και του χρόνου, η κίνηση του συστήματος μεταξύ χρόνων t_1 και t_2 είναι τέτοια ώστε το γραμμικό ολοκλήρωμα

$$S_{cl} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt \quad (\text{ολοκλήρωμα δράσεως})$$

έχει ένα σταθίμο σημείο για τη σωστή τροχιά της κινήσεως.

Ορισμός της γενικευμένης ορμής, συζυγούς προς τη γενικευμένη συντεταγμένη q_k :

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)}{\partial \dot{q}_k} \quad (2.4.2)$$

Ορισμός της Χαμιλτονιανής συνάρτησης από την κατάστρωση Lagrange:

$$\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p}, t) = \sum_k \dot{q}_k p_k - \mathcal{L}(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) \quad (2.4.3)$$

Αν $\left\{ \begin{array}{l} \text{οι ορισμοί των γενικευμένων συντεταγμένων δεν αλλάζουν με το χρόνο} \\ \text{Οι δυνάμεις παράγονται από ένα διατηρητικό δυναμικό } \mathcal{V}(\underline{q}) \end{array} \right\}$,

τότε η Χαμιλτονιανή είναι μιά σταθερά της κίνησης, και αντιστοιχεί στην ολική ενέργεια του συστήματος: $\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p}, t) = E = \text{σταθ.}$ (2.4.4)

[μπορεί κανείς να δείξει πως $\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0$ από τις Λαγκρανζιανές εξισώσεις κίνησης].

Κατάστρωση Hamilton (Κανονικές Εξισώσεις Κίνησης):

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \quad (2.4.5)$$

$$\dot{p}_k = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \quad (2.4.6)$$

όπου $\mathcal{H}(\underline{q}, \underline{p}, t)$ = Χαμιλτονιανή συνάρτηση

Εάν η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται αναλυτά από το χρόνο (δηλ. εξαρτάται από το χρόνο μόνο μέσω της εξάρτησης των $\underline{q}, \underline{p}$ απ' αυτόν), τότε η Χαμιλτονιανή αποτελεί μιά σταθερά της κίνησης, και το σύστημα είναι διατηρητικό (conservative).

Κατάστρωση Newton: Για ένα σύστημα σωματιδίων i ,

$$m_i \ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i \quad (2.4.7)$$

$$\underline{F}_i = - \nabla_{\underline{r}_i} \mathcal{V} + \underline{g}_i \quad (2.4.8)$$

m_i : μάζα σωματιδίου i .

\underline{r}_i : άνυσμα συντεταγμένων σωματιδίου i .

\underline{F}_i : ολική δύναμη που επιδρά πάνω στο σωματίδιο i .

$\mathcal{V} = \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_i, \dots, \underline{r}_N) =$ δυναμική ενέργεια λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ σωματιδίων και (ενδεχομένως) ενός εξωτερικού πεδίου

\underline{g}_i : δύναμη περιορισμών

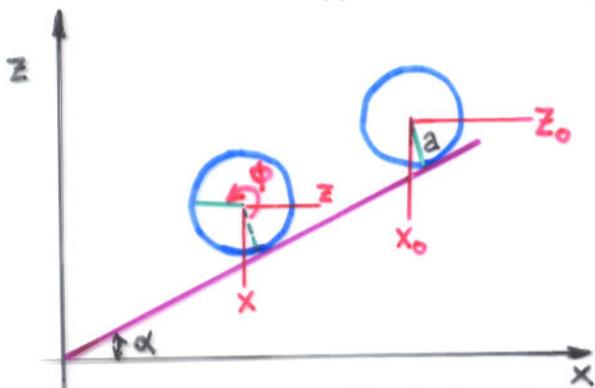
[παρούσα περιορισμών, οι \underline{r}_i ΔΕΝ είναι ανεξάρτητες]

Κατηγορίες Περιορισμών

ΟΛΟΝΟΜΙΚΟΙ: Εξισώσεις που συνδέουν μόνον \underline{q} και t

$$\exists f: f(q_1, q_2, \dots, t) = 0$$

Παράδειγμα: Κύκλος κυλιόμενος επί κεκλιμένης γραμμής στο διδιάστατο χώρο.
Συντεταγμένες z, x, ϕ



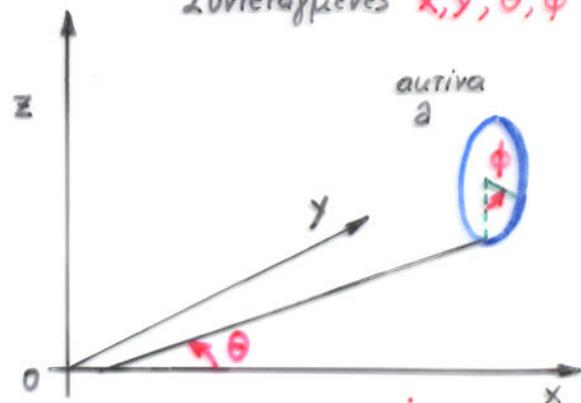
$$z = z_0 - a \phi \sin \alpha$$

$$x = x_0 - a \phi \cos \alpha$$

$$f(x, z, \phi) = (x - x_0)^2 + (z - z_0)^2 - a^2 \phi^2 = 0$$

ΜΗ ΟΛΟΝΟΜΙΚΟΙ: Μπορούν να εκφραστούν μόνο εάν ανισόθετες, ή εάν εξισώσεις που περιλαμβάνουν ταχύτητες δηλ. συνδέουν $\dot{\underline{q}}$, \underline{q} , και t

Παράδειγμα: Κύκλος κυλιόμενος επί επιπέδου σε τριδιάστατο χώρο
Συντεταγμένες x, y, θ, ϕ



$$\dot{x} = -a \sin \theta \dot{\phi}$$

$$\dot{y} = +a \cos \theta \dot{\phi}$$

$$\exists f: f(x, y, \theta, \phi) = 0$$

Είναι πάντα δυνατό (αλλά όχι αναγκαστικά) να αναχθεί το πρόβλημα σε ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξεως:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}_i &= v_i \\ \dot{v}_i &= \frac{1}{m_i} F_i(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad i=1, 2, \dots, N \\ x_i(0), v_i(0) &\text{ δεδομένα} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Πρόβλημα της γενικής} \\ \text{μορφής} \\ \dot{y} = f(t, y) \\ y(0) \text{ δεδομένο} \end{array} \quad (2.4.9)$$

Υφίσταται μια παιχλία μεθόδων για την αριθμητική επίλυση τέτοιων προβλημάτων αρχικών τιμών (π.χ. Press et al., *Numerical Recipes*, 1986). Γενικά, βαδίζει κανείς κατά μήκος της ανεξάρτητης μεταβλητής (χρόνου) σε πεπερασμένα βήματα δt . Το μήκος βήματος μπορεί να είναι σταθερό ή να προσαρμόζεται (adaptive techniques) κατά την αριθμητική ολοκλήρωση.

ΤΑΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ (Order):

Μία αριθμητική μέθοδος για την ολοκλήρωση ενός προβλήματος αρχικών εικόνων αποκαλείται τάξεως n όταν

$$\text{Σφάλμα } \epsilon = \| y^{\text{αριθμητική}}(t) - y^{\text{αριθμική}}(t) \| = O[(\delta t)^{n+1}] \quad (2.4.10)$$

(Μέθοδοι υψηλής τάξεως δεν εφασφαλίζουν κατ' ανάγκη μεγάλη ακρίβεια!)

Παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη στην επιλογή αλγορίθμου.

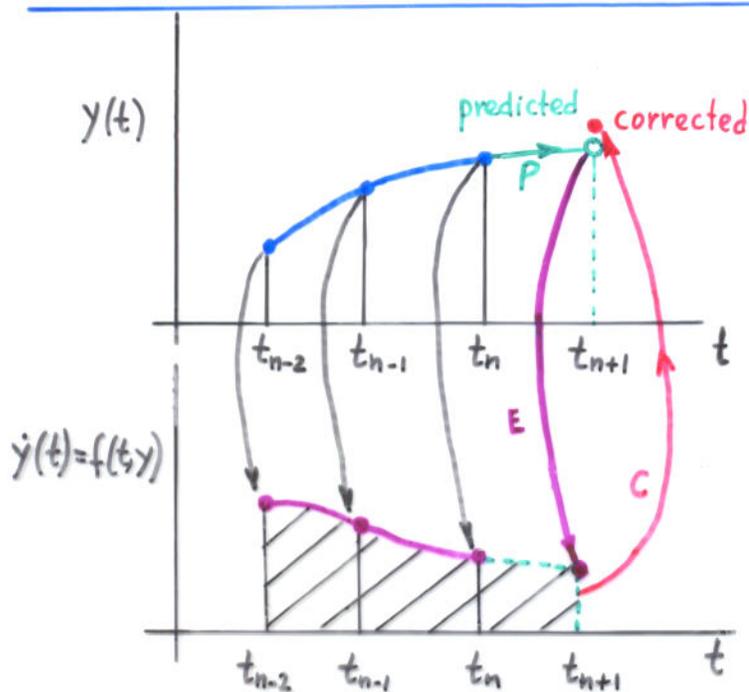
- Το πιο δαπανηρό τμήμα των υπολογισμών είναι ο υπολογισμός των δυνάμεων. Ένα καλό κριτήριο αποτελεσματικότητας του αλγορίθμου ολοκλήρωσης είναι:

$$\frac{\text{Αριθμός υπολογισμών της συνάρτησης } \underline{f}}{\text{Προσομοούμενος χρόνος}} = \text{ελάχιστος}$$

- Ο χρόνος που δαπανάται στη διαδικασία ολοκλήρωσης εφ' όσον έχει υπολογισθεί η \underline{f} είναι αμελητέος σε σχέση με το χρόνο υπολογισμού της \underline{f} .

- Ο αλγόριθμος πρέπει να μην απαιτεί πολλούς υπολογισμούς της f ανά βήμα ολοκλήρωσης (μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνά σε άλλες εφαρμογές, π.χ. η Runge-Kutta-Gill 4ης τάξεως, συχνά εφαρμόζονται σε MD).
 - ↖ Συμβιβασμός ανάμεσα σε απαιτήσεις λίγων υπολογισμών της f και μεγάλου βήματος Δt .
- Ο αλγόριθμος πρέπει να επιτρέπει τη χρήση ενός μακρού βήματος ολοκλήρωσης Δt .
- Ο αλγόριθμος πρέπει να είναι αυριβής (μικρό σφάλμα ϵ για μεγάλα βήματα Δt).
- Ο αλγόριθμος πρέπει να είναι ευσταθής (το σφάλμα ϵ δεν πρέπει να αυξάνεται ραγδαία με αύξηση του βήματος ολοκλήρωσης Δt). Το πρόβλημα ευστάθειας είναι οξύ σε περίπτωση δύσκαμπτων (stiff) συστημάτων διαφορικών εξισώσεων, που χαρακτηρίζονται από δύο ή περισσότερες κλίμακες χρόνου που διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Το πρόβλημα stiffness μπορεί ν' αντιμετωπισθεί με χρήση implicit αλγορίθμων. Τέτοιοι αλγόριθμοι, όμως, απαιτούν πολλούς υπολογισμούς της f και δεν εννοούνται, γενικά, στο MD.
- Ο αλγόριθμος πρέπει να απαιτεί λίγη μνήμη.
- Ο αλγόριθμος πρέπει να ικανοποιεί τους νόμους διατήρησης ενέργειας και ορμής, και να είναι αντεστρέψιμος ως προς χρόνο.
- Τα προβλήματα MD, όντας μη γραμμικά, χαρακτηρίζονται από τρομερή ευαισθησία στις αρχικές συνθήκες: Δύο κλασικές τροχιές που αρχικά βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους θα αποχωλήσουν ευθετικά παρερροχόμενου του χρόνου. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, εφόσον
 - Η αριθμητική τροχιά ωραρεύεται κατά την "πραγματική" τροχιά για χρόνο μεγαλύτερο των χρόνων συσχέτισης των δυναμικών φαινομένων που θέλουμε να μελετήσουμε.
 - Απαιτείται η ενέργεια αυτήν ώστε η τροχιά δεικνοποιήσει το σφάλμα NVE.

Μέθοδοι Gear Predictor-Corrector



Πρόβλημα: $\dot{y} = f(t, y)$
 $\tilde{y}(0)$ δεδομένο

Βασική ιδέα:

P: Χρήση πληροφοριών για την y και της παραγώγου της, που συσσωρεύθηκαν κατά τα βήματα $n-l+1$ έως n , για εκτίμηση της y_{n+1}^P . (extrapolation)

E: Υπολογισμός $\dot{y}_{n+1}^P = f(t_{n+1}, y_{n+1}^P)$

C: Χρησιμοποιώντας μία πολυωνυμική παρεμβολή της καμπύλης $\dot{y}(t)$, υπολογισμός του εμβαδού υπό την καμπύλη. Χρήση του εμβαδού για λήψη βελτιωμένης εκτίμησης y_{n+1}^C .

- Βήματα **P** και **C** πρέπει να είναι της ίδιας τάξεως
- Βήματα **E**, **C** μπορούν να επαναληφθούν: $P(EC)^m E$
 Συνήθως, $m=1$ ή 2 . (Δεν συμφέρει η επανάληψη μέχρι σύγκλισης)

"Μέθοδος k τιμών" (k -value method):

Χρησιμοποιεί k προϋπολογισμένες τιμές της y και των παραγώγων της.

"Μέθοδος l βημάτων" (l -step method): χρησιμοποιεί τιμές υπολογισμένες σε l προηγούμενα βήματα του πλέγματος κατά μήκος του άξονα t .

Αναπαραστάσεις μεθόδου k τιμών.

Adams-Bashforth-Moulton [$l=k-1$]

Nordsieck [$l=1$]

Διάντημα που αποθηκεύεται επιμελώς.

$$\left(\underline{y}_n, \delta t \underline{\dot{y}}_n, \delta t^2 \underline{\ddot{y}}_{n-1}, \dots, \delta t \underline{\dot{y}}_{n-k+2} \right)$$

$$\left(\underline{y}_n, \delta t \underline{\dot{y}}_n, \frac{\delta t^2}{2} \underline{\ddot{y}}_n, \dots, \delta t^{k-1} \frac{\underline{\dot{y}}_n^{(k-1)}}{(k-1)!} \right)$$

Η ισοδυναμία μεταξύ των δύο αυτών αναπαραστάσεων μπορεί να δείχθει με μετασχηματισμό από τη μία στην άλλη (van Gunsteren and Berendsen, *Molec. Phys.* 1977, 34, 1311)

Παράδειγμα: Μέθοδος predictor-corrector τεσσάρων τιμών, σε αναπαράσταση Nordsieck.

Εξίσωση κινήσεως: $\ddot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r})$

Predictor:
$$\begin{bmatrix} \underline{r}^P(t+\delta t) \\ \delta t \dot{\underline{r}}^P(t+\delta t) \\ \frac{\delta t^2}{2} \ddot{\underline{r}}^P(t+\delta t) \\ \frac{\delta t^3}{6} \dddot{\underline{r}}^P(t+\delta t) \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \underline{r}_0^P(t+\delta t) \\ \underline{r}_1^P(t+\delta t) \\ \underline{r}_2^P(t+\delta t) \\ \underline{r}_3^P(t+\delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{r}_0(t) \\ \underline{r}_1(t) \\ \underline{r}_2(t) \\ \underline{r}_3(t) \end{bmatrix} \quad (2.4.11)$$

Τριγωνικός πίνακας Pascal

(4 αναπτύγματα Taylor)

Corrector:
$$\begin{bmatrix} \underline{r}_0^C(t+\delta t) \\ \underline{r}_1^C(t+\delta t) \\ \underline{r}_2^C(t+\delta t) \\ \underline{r}_3^C(t+\delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{r}_0^P(t+\delta t) \\ \underline{r}_1^P(t+\delta t) \\ \underline{r}_2^P(t+\delta t) \\ \underline{r}_3^P(t+\delta t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/6 \\ 5/6 \\ 1 \\ 1/3 \end{bmatrix} \left(\frac{\delta t^2}{2} f(\underline{r}_0^P) - \underline{r}_2^P \right) \quad (2.4.12)$$

Παρόμοιοι αλγόριθμοι υπάρχουν για διαφορικά συστήματα της μορφής

$$\dot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r}), \quad \ddot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r}, \dot{\underline{r}})$$

Οι συντελεστές του corrector έχουν υπολογιστεί για βέλτιστη ευστάθεια και ακρίβεια (Allen and Tildesley, Appendix E).

- Για σύστημα με N συντεταγμένες ($N/3$ άτομα) ο αλγόριθμος τεσσάρων τιμών του Gear απαιτεί $5N$ bytes μνήμης ($\underline{r}_0, \underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3$, νέες επιταχύνσεις)

Αλγόριθμοι Verlet

- Απλοί, εύρηστοι, ακριβείς, ομοιομετροί από πλευράς μνήμης, ευρέως χρησιμοποιούμενοι.
- Μπορούν να θεωρηθούν σαν ειδικές περιπτώσεις αλγορίθμου Gear 3 τιμών, 2 βημάτων predictor-corrector, όπου τα βήματα predictor και corrector ταυτίζονται.

Αρχική μέθοδος Verlet (1967) για το πρόβλημα $\ddot{\underline{r}} = \underline{f}(\underline{r}) \equiv \underline{a}(\underline{r})$

Μέθοδος βασίζεται στις θέσεις $\underline{r}(t)$, επιταχύνσεις $\underline{a}(t)$, θέσεις $\underline{r}(t-\delta t)$ προηγούμενου βήματος.

Νέες θέσεις βρίσκονται από:

$$\underline{r}(t+\delta t) = 2\underline{r}(t) - \underline{r}(t-\delta t) + \delta t^2 \underline{a}(t) + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.4.13)$$

{ Συνέπεια των αναπτυγμάτων: $\underline{r}(t+\delta t) = \underline{r}(t) + \delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \underline{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \underline{b}(t) + \dots$
 $\underline{r}(t-\delta t) = \underline{r}(t) - \delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \underline{a}(t) - \frac{1}{6} \delta t^3 \underline{b}(t) + \dots$ }

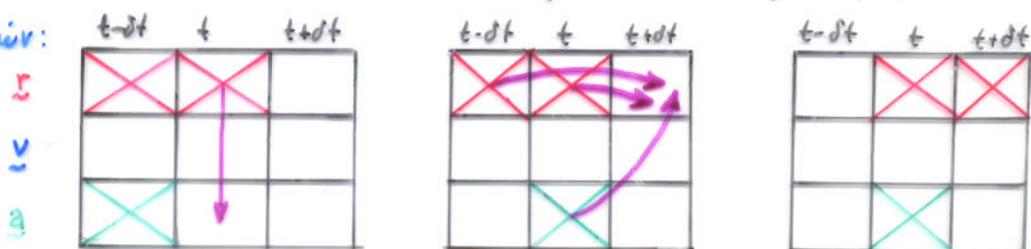
Επιτημονή ταχυτήτων:

$$\underline{v}(t) = \frac{\underline{r}(t+\delta t) - \underline{r}(t-\delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.4.14)$$

↑ κατώτερη ακριβεία

- Απαιτεί μόνον 3N bytes μνήμης (N=αριθμός συντεταγμένων)
- Μέθοδος απεστρεφτή ως προς χρόνο, διατηρεί ορμή.
- Πολύ κανονιστική διατήρηση ενέργειας (για υγρά Ar, διακύμανση ολικής ενέργειας $10^{-4} \epsilon$ για $\delta t = 10^{-14} s$, $2 \times 10^{-3} \epsilon$ για $\delta t = 4 \times 10^{-14} s$)
- Οι ταχύτητες είναι κατώτερης ποιότητας.
- Η τροχιά δημιουργείται με διαδοχικές προσθήκες ενός μικρού όρου $\mathcal{O}(\delta t^2)$ στη διαφορά μεταξύ δύο μεγάλων όρων $\mathcal{O}(\delta t^0)$. Αυτό μπορεί να εισαχθεί αριθμητική ανακρίβεια.

Πορεία υπολογισμών:



Αλγόριθμος Verlet "leap-frog" (Hockney, 1970)

Χρησιμοποιούνται ταχύτητες στο μέσο βήματος

$$\underline{r}(t+\delta t) = \underline{r}(t) + \delta t \underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) \quad (2.4.15)$$

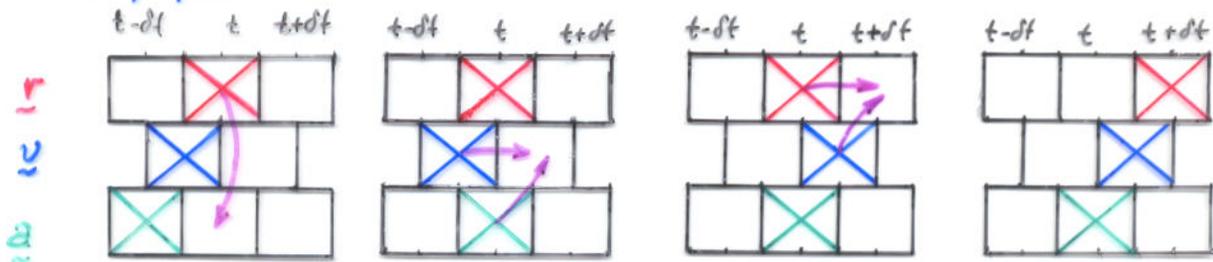
$$\underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \underline{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \underline{a}(t) \quad (2.4.16)$$

Υπολογισμός ταχυτήτων σε χρόνο t :

$$\underline{v}(t) = \frac{1}{2} [\underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \underline{v}(t - \frac{1}{2} \delta t)] \quad (2.4.17)$$

- Μέθοδος αλγεβρικώς ισοδύναμη προς αρχική μέθοδο Verlet
- Μέθοδος αποφεύγει τη λήψη διαφορών μεταξύ μεγάλων αριθμών γιά τη λήψη μικρής ποσότητας.
- Απαιτηση μνήμης $3N$ bytes, μπορεί να συμπιεστεί σε $2N$ αν διαβαστεί n (2.4.17).

Πορεία υπολογισμών



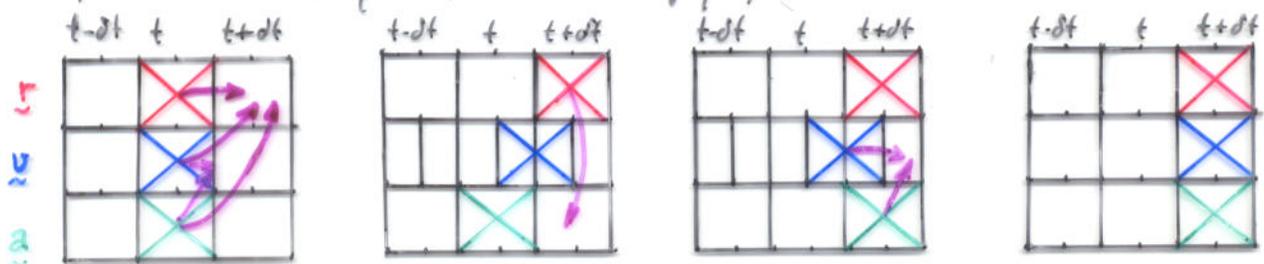
Αλγόριθμος ταχύτητας Verlet (velocity Verlet algorithm) (Swape, Andersen, Berens, Wilson, 1982).

$$\underline{r}(t+\delta t) = \underline{r}(t) + \delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \underline{a}(t) \quad (2.4.18)$$

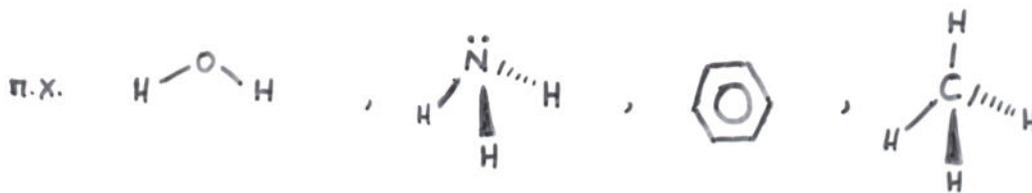
$$\underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \underline{a}(t) \quad (2.4.19)$$

$$\underline{v}(t+\delta t) = \underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t \underline{a}(t+\delta t) \quad (2.4.20)$$

- Μνήμη $3N$ bytes
- Ενδεχομένως ο πιο εύχρηστος από τους αλγόριθμους Verlet.



2.4.3. Molecular Dynamics Ακαρκτων, Μή Γραμμικών Πολυατομικών Μορίων σε Γενικευμένες Συντεταγμένες



- Αν χρησιμοποιούνται δυναμικά για όλες τις δυνάμεις δεσμών, το σύστημα μπορεί ν' αντιμετωπίσει σαν ατομικό σύστημα.

Προβλήματα: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Stiffness (απαιτείται πολύ μικρό βήμα ολοκλήρωσης ότ για να} \\ \text{παρακολουθηθούν οι ταχείες δονήσεις δεσμών)} \\ \text{Η κλασική διαμόρφωση είναι ανεπαρκής για τις δονήσεις δεσμών.} \end{array} \right.$

- Οικονομία βεως υπολογισμού αν οι "βελήροι" βαθμοί ελευθερίας θεωρηθούν σταθεροί:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{μήκη δεσμών} \\ \text{γωνίες δεσμών (όχι τόσο καλή προσέγγιση για εύκαμπτα μόρια με βαθμ.ελευθ. στρέψης)} \end{array} \right.$

$\left[\begin{array}{l} \text{Ενέργεια παραμόρφωσης δεσμών} \sim 5 \text{ τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη} \\ \text{ενέργεια παραμόρφωσης γωνιών δεσμών} \sim 2 \text{ τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη} \end{array} \right\}$ ενέργειας παραμόρφωσης διέθρων γωνιών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων]

Η θεωρία των μηκών/γωνιών δεσμών ως σταθερών ισοδυναμεί με την εισαγωγή **περιορισμών (constraints)** μεταξύ των καρτεσιανών συντεταγμένων των ατόμων που αποτελούν ένα μόριο. Οι καρτεσιανές συντεταγμένες δεν είναι πλέον ανεξάρτητες.

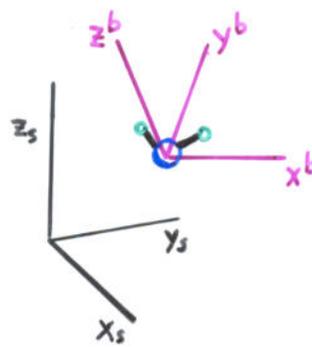
π.χ. Θεώρηση δεσμού 12 ως σταθερού εισάγει περιορισμό $|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|^2 = d^2$

Η απεικόνιση ενός μορίου που υπόκειται σε περιορισμούς μηκών/γωνιών δεσμών μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας **γενικευμένες συντεταγμένες**, που είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Η προσομοίωση MD μπορεί να καταστρωθεί σ' αυτές τις γενικευμένες συντεταγμένες.

Εδώ συγκεντρώνουμε την προσοχή μας σε άκαμπτα, μή γραμμικά μόρια. Για την περιγραφή ενός τέτοιου μορίου απαιτούνται 6 γενικευμένες συντεταγμένες:

άνυγμα θέσεως κέντρου μάζας $\rightarrow \underline{r}_{CM}$, $\Phi, \Theta, \Psi \leftarrow$ γωνίες Euler, που περιγράφουν προσανατολισμό.

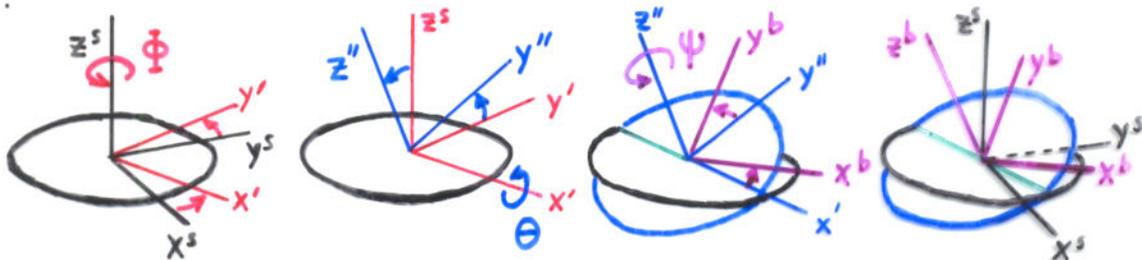
Ορισμός Γωνιών Euler (κατά Goldstein)



Έστω: b = σύστημα συντεταγμένων προσαρμοσμένο
 ευθυγράως στο μόριο (π.χ. σύστημα κυρίων
 αξόνων αδρανείας του μορίου)

s = σταθερό σύστημα συντεταγμένων στο χώρο (σύστημα αναφοράς εργαστηρίου)

Το σύστημα (x_s, y_s, z_s) μπορεί να αχθεί πάνω στο (x_b, y_b, z_b) με τρεις διαδοχικές περιστροφές:



$\underline{v}^b = \underline{A} \underline{v}^s$
 αναπαράσταση διανύσματος στο σύστημα αναφοράς εργαστηρίου
 αναπαράσταση διανύσματος στο σύστημα μορίου
 ορθογώνιος πίνακας μετασχηματισμού από σύστημα s σε σύστημα b

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{ή } \underline{A} = \begin{bmatrix} \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \phi \cos \psi + \cos \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \theta \cos \psi & -\sin \phi \sin \psi + \cos \phi \cos \theta \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \phi \sin \theta & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (2.4.21)$$

Ορθογωνιότητα του πίνακα \underline{A} (διατήρηση μέτρου κατά μετασχηματισμό):

$$\underline{A}^{-1} = \underline{A}^T$$

Δυναμικές Εξισώσεις σε Γενικευμένες Συντεταγμένες

Μεταφορική κίνηση κέντρου μάζας, υπό την επίδραση ολικής δύναμης

$$\underline{\underline{F}} = \sum_{\alpha} \underline{\underline{F}}_{\alpha} \quad (\alpha: \text{κέντρα αλληλεπίδρασης})$$

Γραμμική ταχύτητα $\underline{\underline{\dot{r}}}_{CM}$

Περιστροφική κίνηση γύρω από κέντρο μάζας, υπό την επίδραση ολικής ροπής

$$\underline{\underline{\tau}} = \sum_{\alpha} \underbrace{(\underline{\underline{r}}_{\alpha} - \underline{\underline{r}}_{CM})}_{\underline{\underline{r}}'_{\alpha}} \times \underline{\underline{F}}_{\alpha} \quad (2.4.22)$$

Γωνιακή ταχύτητα $\underline{\underline{\omega}}$

Στροφορμή $\underline{\underline{L}} \equiv \sum_{\alpha} m_{\alpha} \underline{\underline{r}}'_{\alpha} \times \underline{\underline{\dot{r}}}'_{\alpha}$

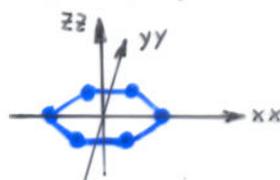
Μπορεί να βρεθεί να δείξει $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{I}} \cdot \underline{\underline{\omega}} \quad (2.4.23)$

όπου ο Τανυστής Ροπής Αδρανείας ορίζεται σαν

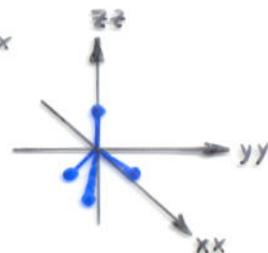
$$\underline{\underline{I}} \equiv \sum_{\alpha} m_{\alpha} \begin{pmatrix} r'_{\alpha}{}^2 \underline{\underline{1}} & -r'_{\alpha} r'_{\alpha}' \\ -r'_{\alpha} r'_{\alpha}' & \end{pmatrix} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \begin{pmatrix} y_{\alpha}'^2 + z_{\alpha}'^2 & -x_{\alpha}' y_{\alpha}' & -x_{\alpha}' z_{\alpha}' \\ -y_{\alpha}' x_{\alpha}' & z_{\alpha}'^2 + x_{\alpha}'^2 & -y_{\alpha}' z_{\alpha}' \\ -z_{\alpha}' x_{\alpha}' & -z_{\alpha}' y_{\alpha}' & x_{\alpha}'^2 + y_{\alpha}'^2 \end{pmatrix} \quad (2.4.24)$$

Διαγωνιοποίηση του $\underline{\underline{I}}$ δίνει $\left\{ \begin{array}{l} \text{κύριους άξονες (ιδιοδιανύσματα)} \\ \text{κύριες ροπές αδρανείας (ιδιοτιμές)} \end{array} \right. \quad I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}$

Κυλινδρική συμμετρία μορίου: $I_{yy} = I_{zz}$



Σφαιρική συμμετρία μορίου: $I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$



Εξισώσεις περιστροφικής κίνησης: $\underline{\underline{\tau}} = \dot{\underline{\underline{L}}}$ (2.4.25)

(κατ' αναλογία προς $\underline{\underline{F}} = \dot{\underline{\underline{p}}}$)

Είναι βολικό να χρησιμοποιηθεί σαν σύστημα συντεταγμένων $\underline{\underline{b}}$ το σύστημα κυρίων αξόνων του μορίου. Σ' αυτό το σύστημα, οι εξισώσεις κινήσεως γίνονται:

$$\underline{\underline{I}}^b \cdot \underline{\underline{\dot{\omega}}}^b + \underline{\underline{\omega}}^b \times (\underline{\underline{I}}^b \cdot \underline{\underline{\omega}}^b) = \underline{\underline{\tau}}^b \quad (2.4.26)$$

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix}$$

(Εξισώσεις Euler)

Οι παρακάτω εξισώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ολοκλήρωση των δυναμικών εξισώσεων περιστροφικής κίνησης στις γενικευμένες συντεταγμένες ψ, θ, ϕ

$$\underline{\tau}^s = \sum_{\alpha} (\underline{r}_{\alpha}^s - \underline{r}_{CM}^s) \times \underline{F}_{\alpha}^s$$

$$\underline{\tau}^b = \underline{A} \underline{\tau}^s$$

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_x^b &= \frac{\tau_x^b}{I_{xx}} + \frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \omega_y^b \omega_z^b \\ \dot{\omega}_y^b &= \frac{\tau_y^b}{I_{yy}} + \frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \omega_z^b \omega_x^b \\ \dot{\omega}_z^b &= \frac{\tau_z^b}{I_{zz}} + \frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \omega_x^b \omega_y^b \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \dot{\omega}_x^b \\ \dot{\omega}_y^b \\ \dot{\omega}_z^b \end{aligned}} \right\} \text{(Εξισώσεις Euler)}$$

$$\underline{\omega}^s = \underline{A}^T \cdot \underline{\omega}^b$$

$$\dot{\phi} = -\omega_x^s \frac{\sin \phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_y^s \frac{\cos \phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_z^s$$

$$\dot{\theta} = \omega_x^s \cos \phi + \omega_y^s \sin \phi$$

$$\dot{\psi} = \omega_x^s \frac{\sin \phi}{\sin \theta} - \omega_y^s \frac{\cos \phi}{\sin \theta}$$

$$\underline{A} = \underline{A}(\phi, \theta, \psi), \text{ συνάρτηση που δίνεται από (2.4.21)} \quad (2.4.27)$$

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων μπορεί να λυθεί σαν πρόβλημα αρχικών τιμών.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑ: Εξισώσεις για $\dot{\phi}, \dot{\theta}, \dot{\psi}$ απαλείφουν όταν $\theta \rightarrow 0$.

[Φυσική αιτία: Για $\theta=0$, οι άξονες z^s και z^b ευθυλώνονται, και οι γωνίες ϕ και ψ εκφυλίζονται]

ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ: Εναλλαγή δύο από τους άξονες x^s, y^s, z^s όποτε $\theta \rightarrow 0$, ή χρήση της τεχνικής των **quaternions** (Euans, 1977).

2.4.4. Molecular Dynamics παρουσία Περιορισμών (Constraint Dynamics)

Για μεγάλα μόρια με εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας στρέψης, η κατάρθρωση των δυναμικών εξισώσεων σε γενικευμένες συντεταγμένες είναι επιπονη.

(Παράδειγμα: η-βουτάνιο, Ryckaert & Bellemans, 1975)

Προτιμότερη στρατηγική: Κατάρθρωση και εκτέλεση της προσομοίωσης MD σε καρτεσιανές συντεταγμένες, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπό όψη τους περιορισμούς.

Στόχος του Constraint Dynamics: Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης σε καρτεσιανές συντεταγμένες για σύστημα που υπόκειται σε **ολοκληρωμένους περιορισμούς**.

- Ο αλγόριθμος πρέπει να εξασφαλίσει ότι οι περιορισμοί ικανοποιούνται (διατήρηση μοριακού σχήματος)
- Δεν χρειάζονται περίπλοκοι μετασχηματισμοί μεταξύ συστήματος αναφοράς εργαστηρίου και συστήματος αναφοράς μορίου, όπως στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται γενικευμένες συντεταγμένες.

Γενική εφαρμοσιμότητα

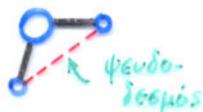
- Ακαμπα, μη γραμμικά πολυατομικά μόρια
- Ακαμπα, γραμμικά πολυατομικά μόρια
- Είμαρτα πολυατομικά μόρια.

Περιορισμοί μπορούν να εφαρμοστούν ανεξαρτήτως σε ορισμένα τμήματα μορίων

Επιβολή Περιορισμών.

Περιορισμοί σταθερών γωνιών δεσμών αναπαρίστανται ευκολότερα με χρήση **ψευδο-δεσμών**, των οποίων διατηρείται σταθερό το μήκος.

π.χ. άκαμπα H_2O



3 περιορισμοί μηκών δεσμών
($3 \times 3 - 3 = 6$ ανεξάρτητοι βαθμοί ελευθερίας)

Είμαρτο C_4H_{10}



(αναπαράσταση ενωμένων ατόμων)
5 περιορισμοί μηκών δεσμών
($3 \times 4 - 5 = 7$ βαθμοί ελευθερίας)

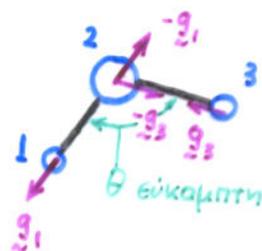
άκαμπα CH_4 :



9 περιορισμοί μηκών δεσμών
($3 \times 5 - 9 = 6$ βαθμοί ελευθερίας)

"ΤΡΙΓΩΝΟΠΟΙΗΣΗ" (triangulation) μορίων

- Κάθε περιορισμός μήκους δεσμού δημιουργεί μία δύναμη που επιδρά κατά μήκος του δεσμού ή του ψευδοδεσμού.
- Οι δυνάμεις των περιορισμών εμφανίζονται στις Νευτώνειες εξισώσεις κίνησης του μορίου.



Παράδειγμα:

Νερό με σταθερά μήκη δεσμών αλλά παραμορφώσιμη γωνία δεσμών:

\underline{g}_1 = δύναμη περιορισμού επί ατόμου 1 λόγω δεσμού 12.

$-\underline{g}_1$ = δύναμη περιορισμού επί ατόμου 2 λόγω δεσμού 12

\underline{g}_3 = δύναμη περιορισμού επί ατόμου 3 λόγω δεσμού 23

$-\underline{g}_3$ = δύναμη περιορισμού επί ατόμου 2 λόγω δεσμού 23

Δυναμικές εξισώσεις:

$$m_1 \ddot{\underline{r}}_1 = \underline{F}_1 + \underline{g}_1$$

$$m_3 \ddot{\underline{r}}_3 = \underline{F}_3 + \underline{g}_3$$

$$m_2 \ddot{\underline{r}}_2 = \underline{F}_2 - \underline{g}_1 - \underline{g}_3$$

$$\underline{g}_1 = \lambda_{12} (\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

$$\underline{g}_3 = \lambda_{23} (\underline{r}_3 - \underline{r}_2)$$

“ευστασιακή” δύναμη, λόγω αλληλεπιδράσεων που περιλαμβάνονται εκπεφρασμένα στη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας (διαμορφωτές αλληλεπιδράσεις, παραμορφωσιμότητα θ)

απροσδιόριστοι πολλαπλασιαστές

(Σύστημα 9 διαφορικών και 8 αλγεβρικών εξισώσεων ως προς 17 άγνωστες συναρτήσεις του χρόνου

$$\underline{r}_1(t), \underline{r}_2(t), \underline{r}_3(t), \underline{g}_1(t), \underline{g}_2(t), \lambda_{12}(t), \lambda_{13}(t) \quad (2.4.28)$$

Περιορισμοί $\chi_{12} = (\underline{r}_1 - \underline{r}_2)^2 - d_{12}^2 = 0$

$\chi_{23} = (\underline{r}_3 - \underline{r}_2)^2 - d_{23}^2 = 0$

Στη λαγκρανζιανή κατάστρωση του δυναμικού προβλήματος, οι εξισώσεις κίνησης απορρέουν από μία ελαστική Lagrangian:

$$\mathcal{L}'(\dot{\underline{r}}_1, \dot{\underline{r}}_2, \dot{\underline{r}}_3, \underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \text{υπόλ. σύστημα}) = \mathcal{K} - \mathcal{V} + \frac{1}{2} \lambda_{12} \chi_{12}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) + \frac{1}{2} \lambda_{23} \chi_{23}(\underline{r}_2, \underline{r}_3) \quad (2.4.29)$$

$$(2.4.30) \left\{ \begin{aligned} \mathcal{K}(\dot{\underline{r}}_1, \dot{\underline{r}}_2, \dot{\underline{r}}_3, \text{υπόλ. σύστ.}) &= \frac{1}{2} m_1 \dot{\underline{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\underline{r}}_2^2 + \frac{1}{2} m_3 \dot{\underline{r}}_3^2 + \mathcal{K}_{\text{υπόλ. σύστ.}} \\ \mathcal{V}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \text{υπόλ. σύστ.}) &= \text{Δυναμική ενέργεια διαμορφωτικών αλληλεπιδρ. και κινήθ. θ.} \end{aligned} \right.$$

Ένας αλγόριθμος constraint dynamics πρέπει να υπολογίσει τις δυνάμεις των περιορισμών εν παραλλήλω προς την ολοκλήρωση των εξισώσεων κινήσεως που περιγράφουν την τροχιά του συστήματος

Ένας Γενικός Αλγόριθμος Constraint Dynamics

(Ryckaert, Ciccotti, Berendsen J. Comput. Phys. 1977, 23, 327)

Το πρόβλημα:

$$m_i \ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i + \underline{g}_i \quad (2.4.31)$$

\swarrow $-\nabla_{\underline{r}_i} \mathcal{V}$ \swarrow \leftarrow ολική δύναμη σε κέντρο i λόγω περιορισμών.

$$\chi_{ij} \equiv \underline{r}_{ji}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (\text{όνολο } n_c \text{ περιορισμών}) \quad (2.4.32)$$

\swarrow ορισμός: $\underline{r}_{ji} = \underline{r}_i - \underline{r}_j$

$$\underline{g}_i = \frac{1}{2} \sum_j \lambda_{ij} \nabla_{\underline{r}_i} \chi_{ij} = \sum_j \lambda_{ij} \underline{r}_{ji} \quad (2.4.33)$$

\swarrow πολλαπλασιαστές Lagrange: μέγεθος δύναμης περιορισμού λόγω δεσμού ij

Αλγόριθμοι:

- Χρήση Verlet για προώθηση της (2.4.31) κατά ένα βήμα, αγνοώντας προσωρινά δυνάμεις περιορισμών (αυτό οδηγεί σε ωραμοφόρωση μορίου):

$$\underline{r}'_i(t+\delta t) = 2\underline{r}_i(t) - \underline{r}_i(t-\delta t) + \frac{(\delta t)^2}{m_i} \underline{F}_i(t)$$

- Ευφραση πραγματικών θέσεων των ατόμων, λαμβανομένων υπ' όψη και των περιορισμών:

$$\underline{r}_i(t+\delta t; \{\lambda_{ij}\}) = \underline{r}'_i(t+\delta t) + \frac{(\delta t)^2}{m_i} \underline{g}_i(t; \{\lambda_{ij}\}) = \underline{r}'_i(t+\delta t) - \frac{(\delta t)^2}{m_i} \sum_j \lambda_{ij} \underline{r}_{ji}(t)$$

πραγματική θέση \swarrow δύναμη περιορισμών - απομακρυστά ουσία μοριακή γεωμετρία

όπου οι πολλαπλασιαστές λ_{ij} είναι ακόμα άγνωστοι.

- Αντικατάσταση των παραπάνω ευφράσεων για $\underline{r}_i(t+\delta t; \{\lambda_{ij}\})$ στις εξισώσεις περιορισμών οδηγεί σε ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων της μορφής:

$$[\underline{r}_i(t+\delta t; \{\lambda_{ij}\}) - \underline{r}_j(t+\delta t; \{\lambda_{ij}\})]^2 - d_{ij}^2 = 0$$

Το σύστημα είναι δευτέρως τάξεως ως προς $\{\lambda_{ij}\}$. Η επίλυση γίνεται επαναληπτικά, συνήθως με μέθοδο διαδοχικών αντικαταστάσεων. Σε κάθε επανάληψη απαιτείται επίλυση γραμμικού συστήματος διαστάσεως $n_c \times n_c$.

- Αντικατάσταση προσδιορισθέντων λ_{ij} σε ευφράσεις για $\underline{r}_i(t+\delta t; \{\lambda_{ij}\})$ και προετοιμασία για νέο βήμα.

Ο αλγόριθμος SHAKE (Ryckaert et al., J. Comput. Phys. 1977, 23, 327)

- Αποφεύγει αριθμητική επίλυση του συστήματος δεύτερας τάξης ως προς $\{\lambda_{ij}\}$.
- Λαμβάνει υπ' όψη τις εξισώσεις περιορισμού μία προς μία, κυκλικά, προσαρμόζοντας τις επιμήθειες των συντεταγμένων έτσι ώστε να ικανοποιεί καθεμία χωριστά.
- Επανάληψη της διαδικασίας, μέχρις ότου οι περιορισμοί ικανοποιούνται με προκαθορισμένη ανοχή.
- Αλγόριθμος δημοφιλής, ιδίως σε προσομοιώσεις βιολογικών μακρομορίων, αλλά μπορεί να είναι πολύ βραδύς, ιδίως παρουσία περιορισμών για τις γωνίες δεσμών.

Ο αλγόριθμος RATTLE (Andersen, J. Comput. Phys. 1983, 52, 24-34)

Παραλλαγή αλγορίθμου SHAKE, που χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο ταχυτήτων Verlet.

Ο αλγόριθμος Edberg, Evans, Morriss (J. Chem. Phys. 1986, 84, 6933)

Χρήση ενός γραμμικού συστήματος για τον προσδιορισμό των δυνάμεων περιορισμού $\{\lambda_{ij}\}$ αντί του συστήματος δεύτερας τάξης των Ryckaert et al.

Αντί των εξισώσεων περιορισμών (2.4.32) χρησιμοποιούνται οι δεύτερες παράγωγοί τους ως προς χρόνο:

$$(2.4.32) : \underline{r}_{ji}^2 - d_{ij}^2 = 0 \Rightarrow 2 \underline{r}_{ji} \cdot \dot{\underline{r}}_{ji} = 0 \Rightarrow \underline{r}_{ji} \cdot \ddot{\underline{r}}_{ji} + (\dot{\underline{r}}_{ji})^2 = 0 \quad (2.4.34)$$

Επιχειρείται, λοιπόν, λύση του αιώλουδα συστήματος διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων:

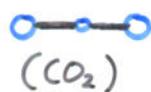
$$m_i \ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i + \sum_j \lambda_{ij} \underline{r}_{ji} \quad [(2.4.31), (2.4.33)] \quad (2.4.35)$$

$$\underline{r}_{ji} \cdot \ddot{\underline{r}}_{ji} + (\dot{\underline{r}}_{ji})^2 = 0 \quad (2.4.36)$$

- Οι ταχύτητες υπεισέρχονται στην κατάστρωση του προβλήματος.
- Ο υπολογισμός των $\{\lambda_{ij}\}$ απαιτεί την επίλυση μίας γραμμικής εξίσωσης πινάκων.
- Μπορούν να εφαρμοσθούν αλγόριθμοι predictor-corrector ή velocity Verlet.
- Βαθμιαία παραμόρφωση μορίων λόγω αριθμητικού σφάλματος διορθώνεται με περιοδική ελαχιστοποίηση των αναρτήσεων $\Phi = \sum_{ij} (\underline{r}_{ij}^2 - d_{ij}^2)^2$ $\Psi = \sum_{ij} (\underline{r}_{ij} \cdot \dot{\underline{r}}_{ij})^2$

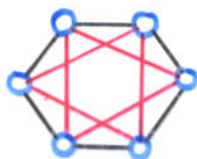
Constraint Dynamics Γραμμικών και Επίπεδων Πολυατομικών Μορίων

Πρόβλημα:



Η μέθοδος MD με περιορισμούς θα έπρεπε να χρησιμοποιεί $9 - 5 = 4$ περιορισμούς.

Είναι αδύνατο να γραφούν τόσο πολλοί περιορισμοί υπό μορφή ψευδο-δεσμών για ένα τριατομικό μόριο.



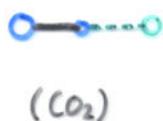
(βενζόλιο)

Η μέθοδος MD με περιορισμούς θα έπρεπε να χρησιμοποιεί $18 - 6 = 12$ περιορισμούς. Υπάρχουν 6 δεσμοί.

Μολονότι μπορούν να γραφούν 6 επι πλέον περιορισμοί υπό μορφή ψευδοδεσμών, οι περιορισμοί αυτοί δεν είναι ανεξάρτητοι, γιατί όλοι οι ψευδοδεσμοί βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Λύση:

Παρακολουθείται η εξέλιξη μόνον ενός "βασιικού υποσυνόλου" "πρωτεύοντων" ατόμων. Οι δυνάμεις πάλι στα υπόλοιπα άτομα μεταφέρονται προς τα πρωτεύοντα άτομα μέσω δεσμών.



(βενζόλιο)

○ πρωτεύοντα άτομα

○ δευτερεύοντα άτομα

(Ciccotti, Ferrario, Ryckaert Molec. Phys. 1982, 47, 1253).

2.4.5. Γενιές Παρατηρήσεις: Ποιόν Αλγόριθμο να Διαλέξει Κάποις;

- Απλά ρευστά (μονατομικά συστήματα)
Προτιμότερος αλγόριθμος: Velocity Verlet.

- Άκαμπτα πολυατομικά μόρια

συμπύριμα { MD σε γενικευμένες συντεταγμένες (quaternions με τροποποιημένο αλγόριθμο ολοκλήρωσης Verlet leap frog).
MD με περιορισμούς (constraint MD) σε Καρτεσιανές συντεταγμένες, χρησιμοποιώντας κατάλληλα επιλεγμένα "πρωτεύοντα" άτομα.

- Εύκαμπτα πολυατομικά μόρια.

Χρήση μεθόδων περιορισμών σε Καρτεσιανές συντεταγμένες (Edberg-Evans-Morris, RATTLE)

Όταν ενδιαφέρει δυναμική συμπεριφορά, να περιορίζονται μήκη δεσμών, αλλά όχι και γωνίες δεσμών.

4.6. MOLECULAR DYNAMICS ΣΕ ENSEMBLES ΑΛΛΑ ΑΠΟ ΤΟ NVE

4.6.1. Υπολογισμοί σε Συμβατική Προσομοίωση NVE-MD

Υπολογισμός Θερμοκρασίας: $T = \langle \mathcal{J} \rangle$ ← μέση τιμή στατιστικού συνόλου, εκτιμώμενη σαν μέση τιμή ως προς χρόνο υπό συνθήκες ισορροπίας.

"Στιγμαία Θερμοκρασία"

$$\mathcal{J} = \frac{2\mathcal{K}}{(3N - N_c)k_B} = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{|\underline{p}_i|^2}{m_i} \quad (2.4.39)$$

N : Αριθμός ατόμων στο σύστημα. (Το καθένα έχει μάζα m_i και ορμή \underline{p}_i).

N_c : Ολικός αριθμός περιορισμών. Περιλαμβάνει

- εσωτερικούς περιορισμούς του μοριακού μοντέλου (π.χ. μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών)
- γενικούς περιορισμούς στο σύστημα (π.χ., σταθερή ολική ορμή).

Το γεγονός ότι η ολική ορμή $\underline{P} = 0$ διατηρείται σταθερή σε μία συμβατική προσομοίωση $NVE \underline{P}$ -MD σημαίνει πως πρέπει κανείς να χρησιμοποιεί $N_c = 3$ για τον υπολογισμό της στιγμιαίας θερμοκρασίας σε ένα ατομικό σύστημα.

Υπολογισμός Πίεσης $P = \langle \mathcal{P} \rangle$ (θεώρημα virial)

"Στιγμαία πίεση"

$$\mathcal{P} = \rho k_B \mathcal{J} + \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j>i} (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \underline{F}_{ij} \quad (2.4.40)$$

← πάνω στο i άτομο του j

Σχέσεις Διακυμάνσεων

$$\text{π.χ. } \langle \delta V^2 \rangle = \langle \delta \mathcal{K}^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B^2 T^2 \left(1 - \frac{3N k_B}{2C_V} \right) \quad (2.4.41)$$

Από την εποχή της δημοσίευσης του paper του H.C. Andersen (1980) υπάρχει ζωφό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη μεθόδων MD πάλι δεχματοληπτικών στατιστικά όνολα άλλα από το NVE.

Τεχνιές για MD σε ensembles άλλα από το NVE:

- Απλές πραυτιές τεχνιές (π.χ. "στοχαυτιές κρούσεις" που αναθεωρούν τις ταχύτητες των ατόμων)
- Μέθοδοι περιορισμένων (π.χ. επιβολή του μη ολονομικού περιορισμού $\sum_i m_i \dot{r}_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T$ για σταθερότητα της T: Evans et al.)
- Μέθοδοι εκτεταμένων συστημάτων ή εκτεταμένων στατιστικών δυνάων (extended system or extended ensemble methods).

4.6.2. Μέθοδοι Εκτεταμένων Συστημάτων (Extended Ensemble Methods)

ΣΤΟΧΟΣ: Προσομοίωση δυναμικής συμπεριφοράς συστήματος υπό μαυροσκοπικός περιορισμός διαφορετικούς των σταθερών N, V, E.

ΒΑΣΙΚΗ ΙΔΕΑ:

- Εισαγωγή ενός ή περισσότερων επιπρόσθετων βαθμών ελευθερίας (επι πλέον προς τις θέσεις των ατόμων) για την περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς μαυροσκοπικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Κάθε επιπρόσθετος βαθμός ελευθερίας έχει τη φυσική σημασία μιάς **δέξαμενης**, με την οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει το αρχικό σύστημα.
- Συνδεδεμένα με κάθε νέο βαθμό ελευθερίας είναι μιά "δυναμική", μιά "ταχύτητα" (ρυθμός μεταβολής συντεταγμένης) και μιά "μάζα" (αδράνεια).
- Κατασκευάζονται κατάλληλες εκφράσεις για τη δυναμική και κινητική ενέργεια που δέπουν κάθε επιπρόσθετο βαθμό ελευθερίας.

- Γράφεται η **Lagrangian** του ετεταμένου συστήματος, που περιλαμβάνει συνεισφέρει από το αρχικό σύστημα και από τους πρόσθετους βαθμούς ελευθερίας (περιορισμούς).
- Εξάγονται οι εξισώσεις κινήσεως για όλους τους βαθμούς ελευθερίας από την **Lagrangian**. Αυτές, γενικά, θα διαφέρουν από τις Νευτώνειες εξισώσεις για το αρχικό σύστημα κατά προσομοίωση NVE-MD.
- Ολοκληρώνονται αριθμητικά οι εξισώσεις κινήσεως του ετεταμένου συστήματος.
- Με κατάλληλη επιλογή των συναρτήσεων κινητικής και δυναμικής ενέργειας που δέπουν τους πρόσθετους βαθμούς ελευθερίας, η συνάρτηση πιθανότητας πιθανότητας στο χώρο φάσεων του αρχικού συστήματος, καθώς δημιουργείται από τις δυναμικές εξισώσεις του ετεταμένου συστήματος, υπακούει στο επιθυμητό στατιστικό σύνολο.
- Υπάρχει μια **Hamiltonian** για το ετεταμένο σύστημα, που εξάγεται από τη **Lagrangian** του ετεταμένου συστήματος και δεν έχει πλέον τη φυσική έννοια της ολικής ενέργειας του αρχικού συστήματος, η οποία όμως διατηρείται σταθερή κατά την προσομοίωση.

Μέθοδος Ετεταμένου Συστήματος για προσομοίωση MD στο ensemble NVT

Nosé, S. Molec. Phys. 1984, 52, 255-268.

- Πρόσθετος βαθμός ελευθερίας: **S**
Επιτρέπει δυναμική ροή ενέργειας μεταξύ αρχικού συστήματος και μιας "δεξαμενής θερμότητας" και ελέγχει την ολική κινητική ενέργεια του αρχικού συστήματος σαν "θερμοστάτης".
Καθορισμένη θερμοκρασία δεξαμενής: **T_{eq}**
"Θερμική αδράνεια" (μάζα) επιπρόσθετου βαθμού ελευθερίας: **Q**

- Ορισμός s : Παράγοντας κλιμάκωσης ταχυτήτων βωματιδίων:

(2.4.42)

$$\underline{\dot{v}} = s \underline{\dot{r}} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{πραγματικές} \\ \text{ταχύτητες} \\ \text{βωματιδίων,} \\ \text{οριζόμενες με βάση} \\ \text{τον πραγματικό χρόνο} \end{array} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{παράγωγοι διανυσμάτων θέσεως} \\ \text{ως προς το χρόνο προσομοίωσης} \end{array}$$

$$(\text{Διάστημα πραγματικού χρόνου}) = \frac{1}{s} (\text{Διάστημα χρόνου προσομοίωσης}) \quad (2.4.43)$$

- Πρόσθετος όρος δυναμικής ενέργειας: $\mathcal{V}_s = (f+1) k_B T_{eq} \ln s \quad (2.4.44)$

\leftarrow απρ. βαθμών ελευθερίας αρχικού συστήματος
 $f = 3N - 3$ αν αλιών \underline{r} σταθερή
 \leftarrow θερμοκρασία δεξαμενής

Πρόσθετος όρος κινητικής ενέργειας: $\mathcal{K}_s = \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 \quad (2.4.45)$

\leftarrow "αδράνεια"

Lagrangian ζευτεταμένου συστήματος:

$$\mathcal{L}' = \mathcal{K}' - \mathcal{V}' = \mathcal{K} + \mathcal{K}_s - \mathcal{V} - \mathcal{V}_s =$$

\leftarrow αρχικό σύστημα \leftarrow πρόσθετος βαθμός ελευθερίας

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i s^2 \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - \mathcal{V}(r) - (f+1) k_B T_{eq} \ln s \quad (2.4.46)$$

Εξισώσεις κινήσεως εφάγονται από:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial q_k} = 0$$

$$\underline{q} = \begin{bmatrix} r_1 \\ \vdots \\ r_N \\ s \end{bmatrix}$$

Δυναμικές εξισώσεις:

$$\left. \begin{array}{l} \underline{\ddot{r}}_i = \frac{\underline{f}_i}{m_i s^2} - 2 \frac{\dot{s} \dot{r}_i}{s} \\ Q \ddot{s} = \sum_{i=1}^N m_i s \dot{r}_i^2 - (f+1) \frac{k_B}{s} T_{eq} \end{array} \right\}$$

ολοκληρώσιμες,
 π.κ. με Gear $(2.4.47)$
 predictor-corrector

Ορισμός γενικευμένων ορμών: $p_k = \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \dot{q}_k}$

$$\underline{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \dot{r}_i} = m_i s^2 \dot{r}_i$$

$$p_s = \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}$$

Διατηρούμενη ποσότητα: Hamiltonian του ετερομένου συστήματος

$$\mathcal{H}'(\underline{p}, \underline{q}) = \sum_k \dot{q}_k p_k - \mathcal{L}'(\underline{q}, \dot{\underline{q}})$$

(2.4.48)

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_i m_i s^2 \dot{r}_i^2 + \underbrace{\frac{1}{2} Q \dot{s}^2}_{\text{κινητική ενέργεια δεξιαμενών}} + \mathcal{V}(\underline{r}) + \underbrace{(f+1) k_B T_{eq} \ln s}_{\text{δυναμική ενέργεια δεξιαμενών}}$$

Κατά την προσομοίωση, $\mathcal{H}' = E' = \text{σταθ.}$ (υπερήλιο ικανοποιητικός αριθμ. ολοκληρώσεων)

Ο Nose απέδειξε πως, με αυτή τη δυναμική, το προσομοιούμενο σύστημα ακολουθεί κατανομή στο χώρο φάσεων που αντιστοιχεί στη συνάρτηση διαμερισμού

$$Q_{NVE}' = \frac{1}{(f+1)h} \left(\frac{2\pi Q}{k_B T_{eq}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T_{eq}}\right) \frac{1}{N! h^f} \int d\underline{p}' \int d\underline{r} \exp\left[-\mathcal{H}'(\underline{p}', \underline{r}) \frac{1}{k_B T_{eq}}\right]$$

$P_{NVE}'(\underline{p}', \underline{r})$ (2.4.49)

όπου $\underline{p}'_i = \frac{p_i}{s} = m_i s \dot{r}_i = m_i \underline{v}_i$, πραγματικό διάνυσμα ορμής εκκεντρία i .

Η κατανομή, λοιπόν, ακολουθεί το **κανονικό στατιστ. σύνολο** ως προς μεταβλητές $\underline{p}', \underline{r}$.

Γιά οποιαδήποτε συνάρτηση των ατομικών θέσεων και ορμών,

$$\left\langle \mathcal{A}\left(\frac{\underline{p}}{s}, \underline{r}\right) \right\rangle' = \left\langle \mathcal{A}(\underline{p}', \underline{r}) \right\rangle_{NVE}' \quad (2.4.50)$$

↖ μέση τιμή ως προς ετερομένου σύστημα

↖ μέση τιμή κανονικού στατιστικού συνόλου ως προς αρχικό σύστημα.

Στηριαία θερμοκρασία $J = \frac{2}{f k_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2 m_i s^2} = \frac{2}{f k_B} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i^2$

Μέση τιμή $\langle J \rangle = T_{eq} \leftarrow \text{σταθερή θερμικ. δεξιαμενών}$

Διασπορά $\langle (\delta J)^2 \rangle = \langle (T - T_{eq})^2 \rangle = T_{eq}^2 \frac{2}{f}$

Σημείωση: Ο χρόνος προσομοίωσης του αλγορίθμου Nose' διαφέρει από τον πραγματικό χρόνο! Η σχέση πραγματικού χρόνου και χρόνου προσομοίωσης δίνεται από την ελάχιστη τιμή του s . Η πραγματική χρονική διάρκεια της προσομοίωσης μπορεί να ληφθεί πολλαπλασιάζοντας τον χρόνο προσομοίωσης με $\langle s^2 \rangle$.

Ρόλος του αδρανειακού παράγοντα Q

Η τιμή του Q επηρεάζει τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος!

- $Q \rightarrow \infty$: Βραδύτατη εναλλαγή θερμότητας μεταξύ συστήματος και δεξαμενής. Αναπαύεται η προσομοίωση NVE MD.
- Q πολύ μικρό: Δυναμική συμπεριφορά απουλίνει απ' αυτή ενός απομονωμένου συστήματος, ειδικά για συλλογικά φαινόμενα με μεγάλης χαρακτηριστικής χρόνους.
- "Λογική" επιλογή Q : Βασίζεται στην εξέταση των ταλαντώσεων της μεταβλητής s .

Περίοδος ταλαντώσεως της s :
$$t_0 = 2\pi \left(\frac{Q \langle s^2 \rangle}{2f k_B T_{eq}} \right)^{1/2}$$

Πρακτική συνταγή Nose': επιλογή Q έτσι ώστε $t_0 = 1 ps$.

Με μια "λογική" επιλογή της Q έχει διαπιστωθεί εμπειρικά (αλλά όχι αποδειχθεί θεωρητικά;) ότι εμπιρικές δυναμικών ιδιοτήτων (π.χ. ενεργετική αυτοδιαχύσεως) συμπίπτουν με τις αντίστοιχες εμπιρικές της προσομοίωσης NVE.

Ο W.G. Hoover (*Phys. Rev. A* 1985, 31, 1695-1697) τροποποίησε την τεχνική κώδεσμου MD του Nose', καταλήγοντας σε ένα ισοδύναμο σύστημα διαφορικών εξισώσεων που είναι ελεύθερο από την κλιμάκωση χρόνου (είναι, δηλ. καταστρωμένο εφ ολοκλήρου σε πραγματικό χρόνο).

"Θερμοστάτου Nose'-Hoover."

Μέθοδος Ευτεταμένου Συστήματος για Προσομοίωση MD στο Στοιχειώδες Σύνολο NPH. ("constant pressure MD": Andersen, H.C. *J.Chem. Phys.* 1980, 72, 2384)

- Πρόσθετος βαθμός ελευθερίας: Όγκος κουτιού, V .

(Όρια κουτιού διακυμαίνονται, διατηρούμενο όμως του κυβικού σχήματος.

Τοιχώματα κουτιού αντισταθούν από "έμβολο", επιτρέποντας αλληλεπιδράσεις με μία δεξαμενή πίεσης.)

Αδρανειακή ποσότητα που ανθίσταται στις μεταβολές όγκου: "μάζα εμβόλου" W .

Προσομοίωση καταστρώνεται χρησιμοποιώντας κλιμακωμένες (scaled) ατομικές θέσεις και ταχύτητες.

$$\underline{r} = V^{1/3} \underline{s} \quad (2.4.51)$$

- Πρόσθετος όρος δυναμικής ενέργειας: $\mathcal{V}_V = P_{eq} V$ (2.4.52)

Πρόσθετος όρος κινητικής ενέργειας: $\mathcal{K}_V = \frac{1}{2} W \dot{V}^2$

- Διαμόρφωση των δυναμικών εξισώσεων του ευτεταμένου συστήματος κατά Lagrange:

$$\ddot{\underline{s}}_i = \frac{1}{m_i V^{1/3}} \underline{F}_i - \frac{2}{3} \dot{\underline{s}}_i \frac{\dot{V}}{V}$$

$$\ddot{V} = (P - P_{eq}) \frac{1}{Q}, \quad \text{με} \quad P = \frac{1}{3V} \left(\sum_i m_i \underline{v}_i^2 + \sum_{i < j} (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \underline{F}_{ij} \right) \quad (2.4.53)$$

Διατηρούμενη ποσότητα: Hamiltonian ευτεταμένου συστήματος

$$\mathcal{H}' = V^{2/3} \sum_{i=1}^N \frac{m_i \dot{\underline{s}}_i^2}{2} + \mathcal{V}(V^{1/3} \underline{s}_1, \dots, V^{1/3} \underline{s}_N) + \frac{1}{2} W \dot{V}^2 + P_{eq} V \quad (2.4.54)$$

Ο Andersen αποδεικνύει πως η κατανομή πιθανοτήτων στο χώρο φάσεων του αρχικού συστήματος που δημαρξείται από τις δυναμικές εξισώσεις (2.4.53) αντιστοιχεί σε ένα στατιστικό σύνολο NPH ($H = \text{ενθαλπία}$) για το αρχικό σύστημα.

Ενθαλπία αρχικού συστήματος, $H = \mathcal{H}' - \frac{1}{2} W \langle \dot{V}^2 \rangle' = \mathcal{H}' - \frac{1}{2} k_B \langle \mathcal{J} \rangle'$

κινητική ενέργεια "εμβόλου"

Επιλογή του αδρανειακού παράγοντα W (μάσας εμβόλου)

- $W \rightarrow \infty$ \rightarrow πολύ βραδείες διακυμάνσεις όγκου (όριο NVE MD)
- Μικρό W \rightarrow ταχείες διακυμάνσεις όγκου, αλλοίωση δυναμικής συμπεριφοράς συστήματος.
- Πρακτικό κανόνας: Επιλογή W έτσι ώστε η περίοδος ταλαντώσεων του όγκου να είναι περίπου ίση με το χρόνο που χρειάζεται ένα ηχητικό κύμα να διασταυρώσει το κουτί της προσομοίωσης.

Άλλες Μέθοδοι Εκτεταμένων Συστημάτων.

- Parrinello, M.; Rahman, A. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 1196; *J. Appl. Phys.* 1981, 52, 7182; *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 2662.

Επέκταση μεθόδου Andersen για την ευτέλεση MD υπό σταθερή πίεση.

Επιτρέπονται διακυμάνσεις στο σχήμα του περιοδικού κουτιού. ($N \underline{T} H - MD$)

Εφαρμογή: Μεταπτώσεις φάσεων σε στερεά.

\sim Ταυτόχρονη πίεση

- Nosé, S. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 511: NPT (ή $N \underline{T} T$) Molecular dynamics με ενδιάμεσο μεθόδων Andersen (ή Parrinello-Rahman) και Nosé.
- Nosé, S.; Klein, M.L. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50, 1207; *J. Chem. Phys.* 1983, 78, 6928; *Molec. Phys.* 1983, 50, 1055: Επέκταση μεθόδων εκτεταμένων συστημάτων σε μοριακά μοντέλα.
- Winkler, R.G.; Morawitz, H.; Yoon, D.Y. *Molec. Phys.* 1992, 75, 669-688
Μια νέα μέθοδος $NPH-MD$ που δεν απαιτεί τη χρήση "μάσας εμβόλου".
- Μέθοδοι MD με υψαινόμενο αριθμό ατόμων (MD υπό σταθερό μ) -
see *Molec. Phys.* 1991, 1992 Cagin & Pettit
- Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 2471: Ενσωμάτωση Molecular Dynamics και κβαντομηχανικής θεωρίας Density Functional, περιλαμβάνοντας ηλεκτρονική βαθμιά ελευθέρια στο εκτεταμένο σύστημα. *First Principles Molecular Dynamics*.
Εφαρμογές: Si, GaAs, κλπ.

2.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ

2.5.1. Πληροφορίες που αποθηκεύονται σε ταινία (tape file)

MC: Απεικόνιση συστήματος: r_i, ψ_i, ϕ_i

Δυναμική ενέργεια \mathcal{V} , virial \mathcal{W}

Αποθήκευση κάθε 5 ή 10 κύκλους προσομοίωσης (1 κύκλος = N επικέςρ. βήματα).

MD: χρόνος t

Απεικόνιση συστήματος r_i (με/χωρίς επιβολή περιοδικών οριακών συνθηκών), ψ_i, ϕ_i

Ταχύτητες v_i, ω_i

Δυνάμεις F_i , ροπές τ_i

Ενέργεια E , σιγμιαία $\mathcal{V}, \mathcal{T}, \mathcal{W}$

Αποθήκευση κάθε 5 ή 10 βήματα ολοκλήρωσης.

Ανάλυση **block average** μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προσδιορισμό του βαθμού συσχέτισης ανάμεσα σε αποθηκευμένες απεικονίσεις, και κατά συνέπεια τα αριθμητικοί σφάλματος στην εκτίμηση μέσων τιμών (Allen & Tildesley, p.192).

2.5.2. Υπολογισμός Συναρτήσεων Κατανομής Ζευγών.

Για ένα ομογενές και ισότροπο υλικό:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}$$

← τοπική πυκνότητα σωματιδίων σε σφαιρικό κέλυφος ακτίνας r έως $r+dr$ με κέντρο ένα συγκεκριμένο σωματίδιο στο υλικό, υπολογισμένη σαν μέση τιμή ως προς όλες τις απεικονίσεις.

↑ μέση (μακροσκοπική) πυκνότητα.

Σε μία προσομοίωση οι αποθηκευμένες απεικονίσεις αναλύονται για να προσδιοριστούν αποστάσεις μεταξύ όλων των ελαχίστων ζευγών ειδώλων (minimum image pairs).

$$g(r) = \frac{\text{Αριθμός σωματιδίων σε απόσταση } r \text{ με } r \pm \delta r \text{ από ένα κεντρικό σωματίδιο}}{\text{Αριθμός σωματιδίων σε απόσταση } r \text{ με } r \pm \delta r \text{ από ένα κεντρικό σωματίδιο σε ένα ιδανικό αέριο της ίδιας πυκνότητας.}} \quad (2.5.1)$$

Διαδικασία για τον υπολογισμό του αριθμητή της (2.5.1):

- Διακριτοποίηση άξονα r μεταξύ 0 και r_{\max} σε διαστήματα (bins), το καθένα πλάτους δr .
Έστω b ο δείκτης του διαστήματος μεταξύ r και $r \pm \delta r$.

Κυκλικός υπολογισμός για όλες τις αποθνευμένες απειμονίες

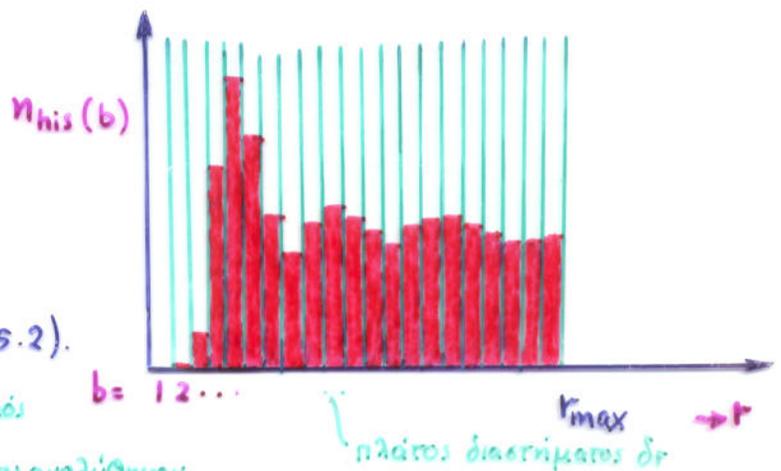
Κυκλικός υπολογισμός για όλα τα ζεύγη (i, j) σε δεδομένη απειμόνιση.

Υπολογισμός ελάχιστης απόστασης εικόνων $(r_{ij})_{\min}$

Ταξινόμηση απόστασης $(r_{ij})_{\min}$.

(Προσδιορισμός διαστήματος b στο οποίο ανήκει)

Πρόσθεση του αριθμού 2 στο περιεχόμενο του διαστήματος όπου πέφτει το $(r_{ij})_{\min}$: $n_{\text{his}}(b) = n_{\text{his}}(b) + 2$



• Αριθμητής της (2.5.1)

για κάθε διάστημα b :

$$n(b) = \frac{n_{\text{his}}(b)}{N} \quad (2.5.2)$$

N — ολικός αριθμός σωματιδίων
 $n_{\text{his}}(b)$ — ολικός αριθμός απειμονιών που αναλύθηκαν.

• Παρανομαστής της (2.5.1) για κάθε διάστημα:

$$n^{\text{id}}(b) = \frac{4\pi}{3} \rho [(r + \delta r)^3 - r^3]$$

— όγκος σφαιρικού κελύφους μεταξύ r και $r + \delta r$

(Η έκφραση αυτή είναι σωστή για $r_{\max} < L/2$, όπου L = ακμή κυψίλλης προσομοίωσης.

Πληροφορίες για τη δομή μωραίν να ληφθούν μέχρι $r_{\max} = L \frac{\sqrt{3}}{2}$. Για τον υπολογισμό του $n^{\text{id}}(b)$ στην περίπτωση $r_{\max} > L/2$, βλ. *J. Chem. Phys.* 1985, 25, 180)

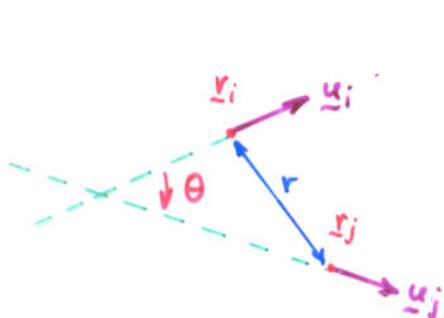
- Υπολογισμός g από ευδωρευθέν ιστόγραμμα:

$$g(r + \frac{1}{2} \delta r) = \frac{n(b)}{n^{id}(b)} \quad (2.5.3)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

- Σε μοριακά υγρά, οι συναρτήσεις κατανομής $g_{\alpha\beta}(r)$ μπορούν να ευδωρευθούν κατά τον παραπάνω τρόπο για όλα τα ζεύγη σφαιρών (α, β) .
- Φάσματα περίθλασης ακτίνων X και νετρονίων μπορούν να υπολογιστούν από τις συναρτήσεις κατανομής ζευγών και να συγκριθούν με το πείραμα.

2.5.3. Ανάλυση Μοριακών Προσανατολισμών



\underline{u}_i : διάνυσμα προσαρμοσμένο πάνω πάνω σε άξονα i , που περιγράφει προσανατολισμό.
(π.χ. κύριος άξονας, ή διάνυσμα άερα, ή διάνυσμα από άκρο σε άκρο του μορίου).

Η ποσότητα:
$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} [3 (\underline{u}_i \cdot \underline{u}_j)^2 - 1] \quad (2.5.4)$$

παρέχει πληροφορίες ως προς το σχετικό προσανατολισμό των μορίων i, j .

Είναι χρήσιμη η μελέτη της "παραμέτρου τάξεως" (order parameter)

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle_{|r_i - r_j| = r} = \frac{1}{2} [3 \langle (\underline{u}_i \cdot \underline{u}_j) \rangle_{|r_i - r_j| = r} - 1]$$

όταν συνάρτησης της απόστασης r

$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 1 \rightarrow$ παράλληλος προσανατολισμός

$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = -1/2 \rightarrow$ κάθετος προσανατολισμός

$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 0 \rightarrow$ τυχαίος προσανατολισμός.

2.6. ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΑΠΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜD ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.

Συναρτήσεις Χρονικής Συσχετίσεως (Time Correlation Functions)

Θεωρούμε σύστημα σε ισορροπία, υπό δεδομένους εξωτερικούς περιορισμούς. Η κατανομή πιθανοτήτων του συστήματος στο χώρο φάσεων θα υπακούει σε κάποιο στατιστικό σύνολο ισορροπίας, με συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho^{eq}(\underline{X}^N) = \rho^{eq}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)$

$$\begin{aligned} \text{Έστωσαν } \mathcal{A}(\underline{X}^N) &= \mathcal{A}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) \\ \mathcal{B}(\underline{X}^N) &= \mathcal{B}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) \end{aligned} \quad (2.6.1)$$

Δύο συναρτήσεις του παραστατικού σημείου του συστήματος στο χώρο φάσεων (μικροκαταστάσεις) του συστήματος. Καθώς η μικροκατάσταση αλλάζει με το χρόνο, αλλάζουν και οι τιμές των \mathcal{A} κ \mathcal{B} . Εισάγουμε το συμβολισμό

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(t) &= \mathcal{A}(\underline{p}^N(t), \underline{q}^N(t)) \\ \mathcal{B}(t) &= \mathcal{B}(\underline{p}^N(t), \underline{q}^N(t)) \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

Επι πλέον θα χρησιμοποιούμε το συμβολισμό $\delta\mathcal{A}(t)$, $\delta\mathcal{B}(t)$ για να υποδηλώσουμε αποκλίσεις μεταξύ των στιγμιαίων τιμών των \mathcal{A} κ \mathcal{B} κατά μήκος μιας δυναμικής τροχιάς και των αντίστοιχων μέσων τιμών στατιστικά συνόλου:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{A}(t) &\equiv \mathcal{A}(t) - \langle \mathcal{A}(t) \rangle = \mathcal{A}(t) - \langle \mathcal{A} \rangle \\ \delta\mathcal{B}(t) &\equiv \mathcal{B}(t) - \langle \mathcal{B}(t) \rangle = \mathcal{B}(t) - \langle \mathcal{B} \rangle \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

μέση τιμή στατιστικά συνόλου, ανεξάρτητη του χρόνου.

Ορίζουμε την μη κανονικοποιημένη συνάρτηση χρονικής συσχετίσεως μεταξύ των \mathcal{A} κ \mathcal{B} σαν:

$$C_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t) = \langle \delta\mathcal{A}(t) \delta\mathcal{B}(t_1+t) \rangle = \langle [\mathcal{A}(t) - \langle \mathcal{A} \rangle] [\mathcal{B}(t_1+t) - \langle \mathcal{B} \rangle] \rangle \quad (2.6.4)$$

Για ένα σύστημα σε ισορροπία, η μέση τιμή στο δεξιό μέλος της (2.6.4) δεν θα εξαρτάται από το χρόνο αφετηρίας t_1 , αλλά μόνο από τη χρονική διάρκεια (απόσταση) t .

Επίσης, επιβαλλόμενοι την ερμηνευτική υπόθεση, μπορούμε ν' αντικαταστήσουμε τη μέση τιμή στατιστικού αγκύλου με μία μέση τιμή ως προς άξονα του δυνατού χρόνου αφετηρίας t_1 δ' ένα σύστημα σε ισορροπία.

$$C_{A,B}(t) = C_{A,B}(-t) = \langle \delta A(0) \delta B(t) \rangle = \langle \delta A(t) \delta B(0) \rangle \quad (2.6.5).$$

Στη συζήτησή μας εδώ θα περιοριστούμε σε εφαρμογές όπου οι A , B είναι η ίδια ποσότητα. Θα έχουμε, λοιπόν να κάνουμε με συναρτήσεις του τύπου

$$C_{AA}(t) = \langle \delta A(t_1) \delta A(t_1+t) \rangle = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \quad (2.6.6)$$

που μπορούμε να ονομάσουμε μη κανονικοποιημένη συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχετίσεως του A . (non-normalized time autocorrelation function of A).

Ορίζουμε την κανονικοποιημένη συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχετίσεως του A εάν

$$c_{AA}(t) = \frac{C_{AA}(t)}{C_{AA}(0)} = \frac{\langle \delta A(t) \delta A(0) \rangle}{\langle (\delta A)^2 \rangle} \quad (2.6.7)$$

μετρο της διακύμανσης του A .

Η c_{AA} απαιτεί τιμή 1 για $t=0$ (πλήρης συσχέτιση στην αρχή των χρόνων).

Καθώς $t > 0$, η c_{AA} φθίνει, τείνοντας προς το 0 για $t \rightarrow \infty$.

Από φυσική άποψη, η c_{AA} μετράει πώς η ιδιότητα A "χάνει τη μνήμη" της αρχικής της τιμής συνεπεία της μοριακής κίνησης στο σύστημα.

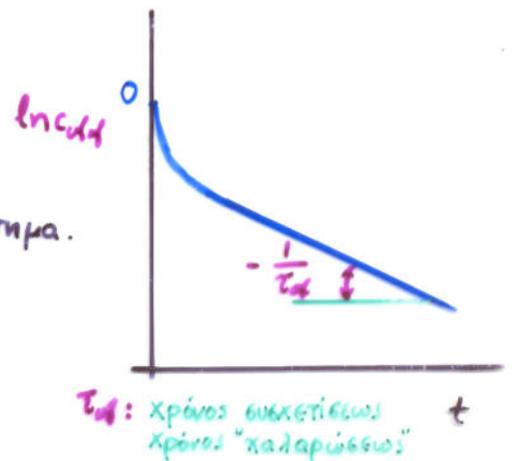
Ένας χρόνος που παρατηρείται επί πόσο διατηρείται αυτή η "μνήμη" μπορεί να οριστεί εάν:

$$\tau_{AA} = \int_0^{\infty} c_{AA}(t) dt \quad (\text{χρόνος συσχέτισης, correlation time}) \quad (2.6.8)$$

Για πολλά (αλλά ΟΧΙ ΟΛΑ!) συστήματα και ιδιότητες, η $C_{off}(t)$ βρίσκεται πως φθίνει ευθετικά με το χρόνο για μεγάλους χρόνους.

Οι διαταρτίσεις αυτοσυσχετίσεως παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί:

- δίνουν μια εικόνα της μοριακής κίνησης στο σύστημα.
- Τα ολοκληρώματα χρόνου τ_{off} σχετίζονται συχνά με μακροσκοπικούς συντελ. μεταφοράς.
- Οι μετασχηματισμοί Fourier $\hat{C}_{off}(\omega)$ σχετίζονται συχνά με πειραματικά παρατηρούμενα φάσματα.



τ_{off} : χρόνος συσχετίσεως / χρόνος "καταρτίσεως"

Παράδειγμα: Συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχετίσεως ταχύτητας σε ένα ρευστό.

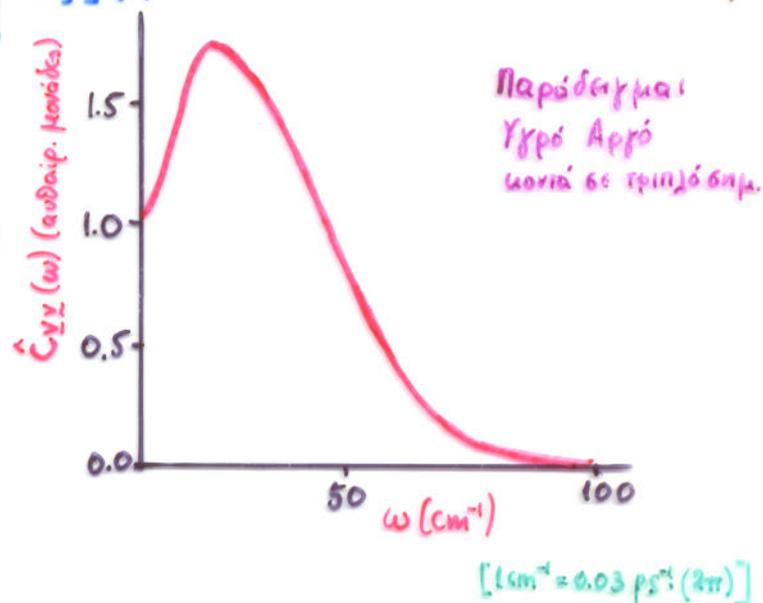
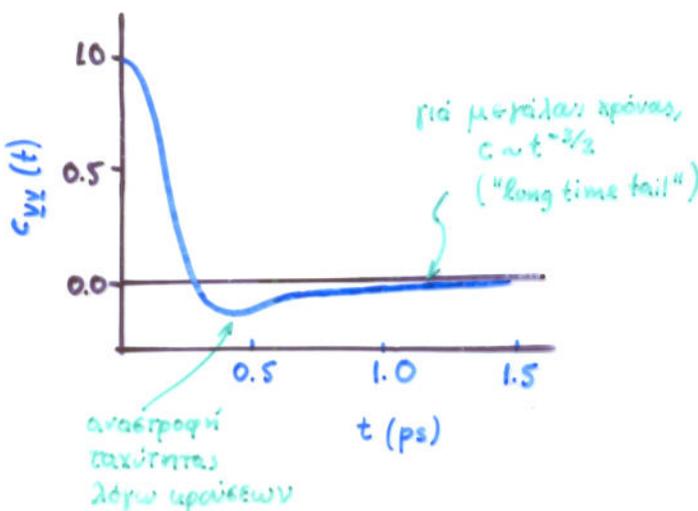
$$C_{v_x v_x}(t) = \langle v_{ix}(t) v_{ix}(0) \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i v_{ix}(t) v_{ix}(0) \rangle \quad (2.6.9)$$

Annotations: $v_{ix} \equiv v_{ix}$, καθώς $\langle v_{ix} \rangle = 0$ (κρίσιμο σε προσεγγίσεις (αυξάνει όσιγμα))

$$C_{\underline{v} \underline{v}}(t) = \langle \underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) \rangle = C_{v_x v_x}(t) + C_{v_y v_y}(t) + C_{v_z v_z}(t) \quad (2.6.10)$$

$$c_{\underline{v} \underline{v}}(t) = \frac{C_{\underline{v} \underline{v}}(t)}{C_{\underline{v} \underline{v}}(0)} = \frac{C_{\underline{v} \underline{v}}(t)}{\langle v^2 \rangle} = \frac{C_{v_y v_y}(t)}{\frac{3k_B T}{m}} = \frac{m}{3k_B T} \langle \underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) \rangle \quad (2.6.11)$$

$$\hat{C}_{\underline{v} \underline{v}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\underline{v} \underline{v}}(t) e^{i\omega t} dt = 2 \int_0^{\infty} C_{\underline{v} \underline{v}}(t) \cos \omega t dt \quad (2.6.12)$$



Συντελεστές Μεταφοράς:

Περιγράφουν την απόκριση (ροή) που προαλείται σ' ένα σύστημα από την επιβολή μιάς διαταραχής (κινούσας δύναμης) που απομακρύνει το σύστημα από την κατάσταση ισορροπίας.

Συναρτήσεις Χρονικής Αυτοσυσχετίσεως:

Περιγράφουν το ρυθμό με τον οποίο αυθόρμητες διακυμάνσεις δημιουργούμενες σ' ένα σύστημα σε ισορροπία εξαφανίζονται παρέρχομένου του χρόνου.

Η θεωρία γραμμικής απόκρισεως (linear response theory) δίνει σχέσεις ανάμεσα στις συναρτήσεις χρονικής αυτοσυσχετίσεως και τους συντελεστές μεταφοράς για συστήματα που δεν έχουν απομακρυνθεί πολύ της ισορροπίας.

Εξέχοντα ρόλο στη θεωρία γραμμικής απόκρισεως παίζουν συναρτήσεις αυτοσυσχετίσεως του τύπου $\langle \psi^i(t) \psi^i(0) \rangle$. Αυτές εμφανίζονται σε σχέσεις της μορφής:

$$\gamma = \int_0^{\infty} dt \langle \psi^i(t) \psi^i(0) \rangle = \int_0^{\infty} dt C_{\psi^i}(t) \quad (2.6.13)$$

(ΙΣΧΕΙΗ GREEN-KUBO)

όπου γ ένας συντελεστής μεταφοράς

Παράδειγμα $D_{S,xx} = \int_0^{\infty} dt \langle \dot{x}_i(t) \dot{x}_i(0) \rangle = \int_0^{\infty} dt \langle v_{ix}(t) v_{ix}(0) \rangle \quad (2.6.14)$
(συντελεστής αυτοδιαχύσεως σε διεύθυνση x)

$$D_S = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle \underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) \rangle = \frac{1}{3} (D_{S,xx} + D_{S,yy} + D_{S,zz}) = \frac{1}{3} \text{Tr}(D_S) \quad (2.6.15)$$

(μέσω συντελ. αυτοδιαχύσεως ως προς όλες τις διευθύνσεις)

Μαθηματικά ισοδύναμη προς την εξίσωση (2.6.13) είναι η:

$$2\gamma t = \langle [\psi^i(t) - \psi^i(0)]^2 \rangle \quad \text{για } t \gg t_{\psi^i} \text{ (μεγάλοι χρόνοι)} \quad (2.6.16)$$

(ΙΣΧΕΙΗ EINSTEIN)

Παράδειγμα $2D_{S,xx} t = \langle [x_i(t) - x_i(0)]^2 \rangle$, ή $D_{S,xx} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\langle [x_i(t) - x_i(0)]^2 \rangle}{2t} \right\} \quad (2.6.17)$

$$2D_S t = \frac{1}{3} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad \text{ή} \quad D_S = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (2.6.18)$$

(έχουν Einstein για συντελ. αυτοδιαχύσεως)

Απόδειξη της ισοδυναμίας μεταξύ σχέσεων Green-Kubo (2.6.13) και Einstein (2.6.13) για τους Συντελεστές Μεταφοράς

Προς απόδειξιν: $\int_0^\infty dt \langle \dot{A}(t) \dot{A}(0) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle$ (2.6.19)

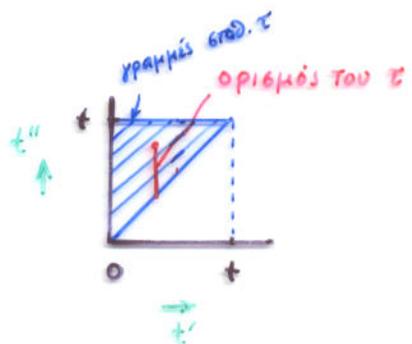
Αρχίζουμε από

$$A(t) - A(0) = \int_0^t \dot{A}(t') dt'$$

$$\begin{aligned} [A(t) - A(0)]^2 &= \int_0^t \dot{A}(t') dt' \int_0^t \dot{A}(t'') dt'' = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \dot{A}(t') \dot{A}(t'') = \\ &= \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' \dot{A}(t') \dot{A}(t'') + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \quad (\text{συμμετρία}) \\ &= 2 \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' \dot{A}(t') \dot{A}(t'') = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \end{aligned}$$

Αλλάζουμε μεταβλητές από

$$\begin{array}{ll} t'', t' & \tau, t' \quad (\tau \equiv t'' - t') \\ 0 \leq t'' \leq t & 0 \leq \tau \leq t \\ 0 \leq t' \leq t'' & 0 \leq t' \leq t - \tau \end{array}$$



$$[A(t) - A(0)]^2 = 2 \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} dt' \dot{A}(t') \dot{A}(t'+\tau)$$

Παίρνοντας μέση τιμή ως προς στατιστικό σύνολο:

$$\langle \quad \rangle \equiv \int \rho^{eq}(\underline{X}^N) d\underline{X}^N = \int \rho^{eq}(\underline{X}^N, t) d\underline{X}^N = \int \rho^{eq}(\underline{X}^N, t') d\underline{X}^N$$

εξάρτηση πυκνότητας πιθανότητας, δεν μεταβάλλεται με το χρόνο.

$$\begin{aligned} \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle &= 2 \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'+\tau) \rangle = 2 \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} dt' \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \\ &= 2 \int_0^t d\tau (t-\tau) \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle = 2t \int_0^1 (1-\frac{\tau}{t}) \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle d\tau \end{aligned}$$

και επομένως

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [u(t) - u(0)]^2 \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \langle u(\tau) u'(0) \rangle d\tau = \\ &= \int_0^\infty \langle u(\tau) u'(0) \rangle d\tau = \int_0^\infty \langle u'(t) u(0) \rangle dt, \text{ ο.ε.δ.} \end{aligned}$$

Μερικοί Συντελεστές Μεταφοράς ευτιμήσιμοι από Μ.Δ.

Συντελεστής Αυτοδιάχυσης, D_s

$$\text{Green-Kubo} \quad D_s = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) \rangle = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) \right\rangle \quad (2.6.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Einstein} \quad D_s &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle}{6t} = \\ &= \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle \quad (2.6.18) \end{aligned}$$

επιφέρει, 2d όπου d = αριθμός διαστάσεων στο χώρο

- Δυνατότητα λήψης μέσης τιμής ως προς όλα τα σωματίδια επιτρέπει την ευτίμηση του D_s με μεγάλη ακρίβεια.
- Στην πράξη η σχέση Einstein είναι πιο χρήσιμη από την Green-Kubo. (Ολοκλήρωση απαιτεί εθαστηρή γνώση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης σε μεγάλοι χρόνοι).
- Η έκφραση της D_s σαν κλίση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης ως προς χρόνο (τελευταία μορφή της (2.6.18)) είναι η πιο χρήσιμη. (γραμμικότητα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης ως προς χρόνο αποτελεί ένδειξη εφιστάσεως της προσομοίωσης).

Συντελεστής Αμοιβαίας Διαχύσεως D σε δυαδικό σύστημα.

Green-Kubo:
$$D = \frac{1}{3N} \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{BG}{N} \right)}{\partial x_1^2} \right)_{P,T} \int_0^{\infty} \langle \underline{j}^c(t) \cdot \underline{j}^c(0) \rangle dt \quad (2.6.19)$$

G: ολική ενέργεια Gibbs του συστήματος

N: ολικός αριθμός μορίων

x_ν : μοριακό υλάισμα συστατικού ν ($\nu=1,2$) $x_\nu = \frac{N_\nu}{N}$

$\underline{j}^c(t)$: μικροσκοπικό ρεύμα αμοιβαίας διαχύσεως (microscopic interdiffusion current)

$$\underline{j}^c(t) = x_2 \underline{j}^1(t) - x_1 \underline{j}^2(t) \quad (2.6.20)$$

$$\underline{j}^\nu(t) = \sum_{i=1}^{N_\nu} \underline{u}_i(t) = \text{Αριθμός μορίων συστατικού } \nu \times \text{ταχύτητα κέντρου μάζας των μορίων συστατικού } \nu \quad (2.6.21)$$

Συντελεστής Ισχύος η

Green-Kubo:
$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad \alpha \neq \beta \quad (2.6.22)$$

$P_{\alpha\beta}$: μη διαγώνιο στοιχείο του στιγμιαίου τανυστή πίεσης:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \sum_{i < j} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) F_{ij}^\beta \right) \quad (2.6.23)$$

(συμφ. θεώρημα virial)

Einstein:
$$2t\eta = \frac{V}{k_B T} \langle (Q_{\alpha\beta}(t) - Q_{\alpha\beta}(0))^2 \rangle \quad (2.6.24)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} p_{i\beta} \quad (2.6.25)$$

Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας λ_T

$$\text{Green-Kubo: } \lambda_T = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{\infty} dt \langle j_{\alpha}^E(t) j_{\alpha}^E(0) \rangle \quad (2.6.26)$$

$$j_{\alpha}^E = \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} (\epsilon_i - \langle \epsilon_i \rangle) \right\} \quad (2.6.27)$$

μιά συνιστώσα του ρεύματος ενέργειας

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} v(r_{ij}) \quad \text{Ενέργεια ανά μόριο} \quad (2.6.28)$$

$$\text{Einstein } 2t \lambda_T = \frac{V}{k_B T^2} \langle (\delta \epsilon_{\alpha}(t) - \delta \epsilon_{\alpha}(0))^2 \rangle \quad (2.6.29)$$

$$\delta \epsilon_{\alpha} = \frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} (\epsilon_i - \langle \epsilon_i \rangle) \quad (2.6.30)$$

Αντίθετα προς την D_S , οι ιδιότητες D , η , λ_T είναι **βυλλογικές** ιδιότητες του συστήματος, και όχι ιδιότητες των επί μέρους σωματιδίων. Η αριθμική επίτησή τους απαιτεί πολύ μεγαλύτερους χρόνους υπολογισμού.

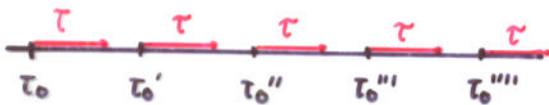
Υπολογισμός συνάρτησεων αυτοσυσχετίσεως $C_{\omega\omega}(t)$ μέσω MD

- Έστω $t = \tau \delta t$
όπου δt = χρονικό διάστημα μεταξύ απεικονίσεων που έχουν αποθηκευθεί στην ταινία αποτελεσμάτων.

- Μέση τιμή στατιστικού συνόλου αντικαθίσταται από μέση τιμή ως προς χρόνο:

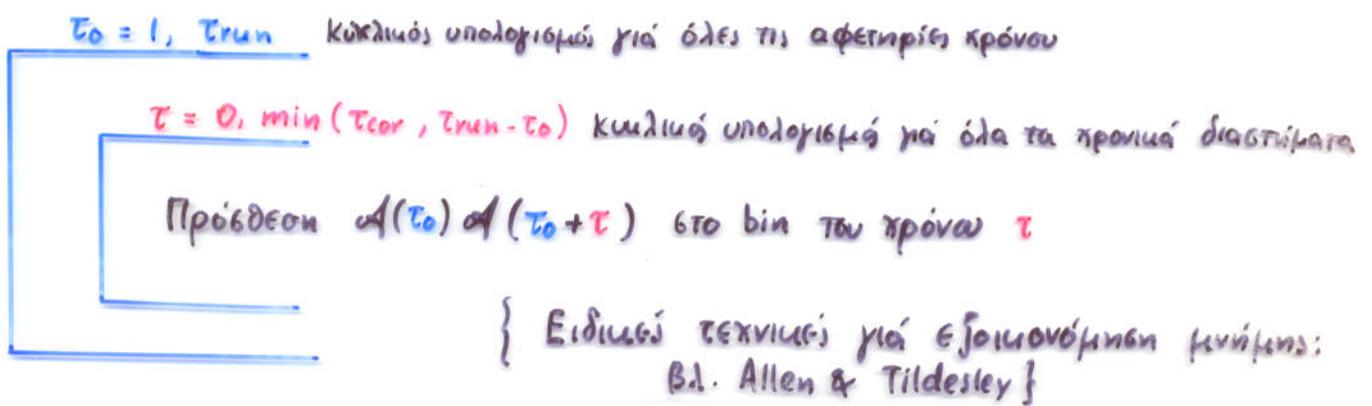
$$C_{\omega\omega}(\tau) = \langle \omega(\tau) \omega(0) \rangle = \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{t_0=1}^{\tau_{\max}} \omega(t_0) \omega(t_0 + \tau)$$

↳ μέση τιμή των γινομένων $\omega(t_0) \omega(t_0 + \tau)$ ως προς τ_{\max} χρονικές αφετηρίες



Σημειώσεις

- $\tau_{\max} \leq \tau_{\text{run}} - \tau$
↓
 διάστημα προσομοίωσης
 Συσχετίσεις λαμβάνονται με μεγαλύτερη ακρίβεια για μικρούς χρόνους τ
 (Για μεγάλα τ το διαδοχικό δείγμα είναι μικρό)
- Για την ασφαλή εκτίμηση ολόκληρης της $C_{\omega\omega}(t)$, η διάρκεια της προσομοίωσης πρέπει να υπερβαίνει κατά πολύ το χρόνο δυσκέτισης που χαρακτηρίζει το ρυθμό με τον οποίο φθίνει η $C_{\omega\omega}(t)$ ($\tau_{\text{cor}} \ll \tau_{\text{run}}$)
- Οι τιμές $C_{\omega\omega}(\tau)$ συνήθως υπολογίζονται εν παραλλήλω για όλους τους χρόνους $0 \leq \tau \leq \tau_{\max}$ μέσα σε ένα διπλό loop.



2.7. ΓΕΝΙΚΗ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΕΝΟΣ ΚΩΔΙΚΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Σχεδιασμός αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση της απώλειας πληροφοριών σε περίπτωση διακοπής λειτουργίας του υπολογιστή. Συνέχιση των υπολογισμών μετά διακοπή λειτουργίας πρέπει να είναι ευχερής.

Input/Output

- Εν γένει χειρισμοί αρχείων πρέπει να διατηρηθούν στο ελάχιστο δυνατό.
- Αρχείο αποτελεσμάτων (output file): Στιγμαίως τιμές V, E, P, J, \dots σε ευανά διαστήματα. Μέσες τιμές προσομοίωσης (έλεγχος σύγκλισης)
- Αρχείο απεικόνισης (configuration file, crash file): Απεικόνιση (και ταχύτητες σε MD) και συσσωρευτές μέσων τιμών αποθηκεύονται κατά ταυτά διαστήματα, ώστε να είναι δυνατή η εις νέου έναρξη της προσομοίωσης. (Αρχείο ανακτώνεται συνεχώς).
- Αρχείο ταινίας (tape file). Θέσεις, (ταχύτητες, επιταχύνσεις) καταγράφονται ευανά (π.χ. κάθε 10 βήματα ή κύκλους κινήσεων) για μελλοντική ανάλυση. Πολύ μεγάλο σε έκταση, συνήθως αποθηκεύεται υπό δυαδική μορφή.

Δομή Προγράμματος

- Ανάγνωση/εκτύπωση παραμέτρων προσομοίωσης και πληροφοριών για το κελ.
- Προετοιμασία βοηθητικών παραμέτρων (πίνακες δυναμικών, λίστες γειτόνων)
- Ανάγνωση αρχείου απεικόνισης.
- Απόδοση αρχικών τιμών σε συσσωρευτές μέσων τιμών.
- Αναγνώριση αρχείου ταινίας/τοποθέτησή του σε κατάλληλη θέση για εγγραφή.
- Υπολογισμός και εκτύπωση χαρακτηριστικών αρχικά απεικόνισης.
- Κύριο σώμα προσομοίωσης (loop διαδοχικών βημάτων προσομοίωσης)
 - Κίνηση σωματιδίων
 - Ενημέρωση συσσωρευτών μέσων τιμών
 - Εκτύπωση στιγμιαίων ιδιοτήτων και τρεχουσών μέσων τιμών σε output file (κάθε IPRINT βήματα)
 - Εκτύπωση λεπτομερών πληροφοριών σε tape file (κάθε ITAPE βήματα)
 - Αποθήκευση τρέχουσας απεικόνισης σε configuration file (κάθε ISAVE βήματα)
- Τελικός υπολογισμός μέσων τιμών, διακυμάνσεων, στατιστ. πληροφοριών. Κλείσιμο αρχείου.

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΣΗ BROWN ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΕΙΣ BROWNIAN DYNAMICS

ΣΤΟΧΟΣ: Αποτελεσματική ανάλυση και προσομοίωση φαινομένων όπου η κίνηση χαρακτηρίζεται από ευρύ διαχωρισμό κλιμάκων χρόνου (time scale separation)

[Μεγάλος αριθμός ταχέως κινούμενων βαθμών ελευθερίας, οι λεπτομέρειες της κίνησης των οποίων δεν παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, συνυπάρχουν και αλληλεπιδρούν με μικρότερο αριθμό βραδύτερων βαθμών ελευθερίας, των οποίων θέλουμε να περιγράψουμε την κίνηση.]

Βασική Ιδέα: Γρήγορες κινήσεις περιγράφονται κατά συλλογικό τρόπο. (Γρήγοροι βαθμοί ελευθερίας αναπαρίστανται από ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων και δυνάμεων τριβής, που εμφανίζονται καθώς οι βραδύτεροι βαθμοί ελευθερίας ("σωματίδια Brown") αλληλεπιδρούν με μία δεδομένη θερμοκρασία.

ΙΣΤΟΡΙΚΟ: Robert Brown (1827): Τυχαία κίνηση σε υδατικά αιωρήματα λεπτών σωματιδίων μη οργανικής προέλευσης.

Albert Einstein (1905): "Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen".

Smoluchowski, Fokker, Planck, Kramers, Chandrasekhar, Zwanzig, Mori.

3.1. Το Μοντέλο Κινήσεως Brown. Εξίσωση Langevin



Σωματίδιο Brown, μάζας m
 Λουτρό μορίων διαλύτη, θερμοκρασίας T .

Βραδεία μεταβολή θέσης και ταχύτητας σωματιδίου Brown:

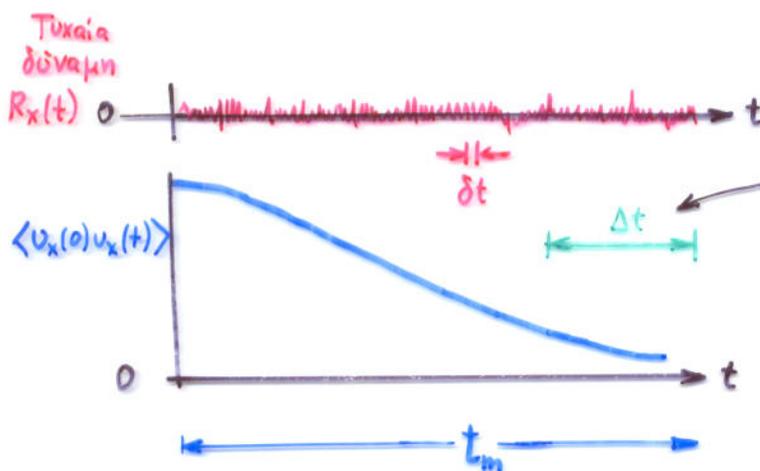
Χαρακτηριστικός χρόνος t_m .

Ταχείες, συχνές υρούσεις μεταξύ σωματιδίου Brown και μορίων λουτρού:

Χαρακτηριστικός χρόνος δt .

$t_m \gg \delta t$: Δύο πολύ διαφορετικές κλίμακες χρόνου.

Αλληλεπιδράσεις σωματιδίου/λουτρού { Τυχαία διασπαινόμενη δύναμη $\tilde{R}(t)$ (κρούσεις)
 Δύναμη τριβής, $\propto \dot{y}(t)$ ταχύτητα σωματιδίου.



Υπάρχει ενδιαμέση κλίμακα χρόνου Δt ,
 τέτοια ώστε $\delta t \ll \Delta t \ll t_m$

Εξίσωση Langevin (1908)

Μία στοχαστική εξίσωση κινήσεως για το σωματίδιο Brown:

$$m \ddot{u}(t) = - \underbrace{\xi m}_{\substack{\text{ευντελεστής τριβής} \\ (\text{διαστάσεις: χρόνος}^{-1})}} \dot{u}(t) + \underbrace{R(t)}_{\substack{\text{Τυχαία δύναμη} \\ (\text{δύναμη Langevin})}} \quad (3.1.1)$$

↑
δύναμη τριβής

Η εξίσωση Langevin είναι μία στοχαστική διαφορική εξίσωση. Δεν περιγράφει μία συγκεκριμένη τροχιά. Η λύση της, υπό ορισμένες αρχικές συνθήκες, είναι μία τυχαία συνάρτηση του χρόνου που ακολουθεί μία συγκεκριμένη κατανομή πιθανοτήτων.

Ιδιότητες της τυχαίας δύναμης

$$\langle \underline{R}(t) \rangle = 0 \quad (\text{καμία προτίμηση ως προς προσανατολισμό}). \quad (3.1.2)$$

↑ μέση τιμή στατιστικά ανέλου
(ensemble σωματιδίων με ίδιες αρχικές συνθήκες)

$$\langle \underline{R}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle = 0 \quad (\text{απουσία συσχέτισης μεταξύ τυχαίας δύναμης και ταχύτητας}) \quad (3.1.3)$$

Συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχέτισης:

$$\langle \underline{R}(t+s) \cdot \underline{R}(s) \rangle = R_0 \delta(t) \quad \leftarrow \text{συνάρτηση } \delta \text{ του Dirac} \quad (3.1.4)$$

↑ μία σταθερά (μονάδες δύναμης² x χρόνο)

Φυσική ερμηνεία: Η $\underline{R}(t)$ έχει απεριοστά βραχεία μνήμη της προτερης ιστορίας της. (Αποσυντείνεται αμέσως από τον εαυτό της)
("underlying Markovian hypothesis")

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Το "φάσμα ισχύος" της τυχαίας δύναμης $\underline{R}(t)$, δηλ. ο μετασχηματισμός κατά Fourier της συνάρτησης χρονικής αυτοσυσχέτισης της $\underline{R}(t)$, είναι μια σταθερά:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \underline{R}(t) \cdot \underline{R}(0) \rangle \exp(i\omega t) dt = R_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) \exp(i\omega t) dt = R_0 \quad \text{"ΛΕΥΚΟΣ ΘΟΡΥΒΟΣ"}$$

Τυχαίες συναρτήσεις αυτού του τύπου (στις διακυμάνσεις τους εμφανίζονται εξίσου όλες οι συχνότητες) ονομάζονται "λευκός θόρυβος" (white noise).

Μερική απλή συνέπεια της εξίσωσης Langevin

- Επίλυση, υπό την αρχική συνθήκη $\underline{v} = \underline{v}(0)$ για $t=0$:
[συμπεριετέ με διαδικασία επίλυσης διαφορικών εξισώσεων χωρίς τέρμα].

$$m \underline{v}(t) = m \underline{v}(0) \exp(-\xi t) + \exp(-\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \underline{R}(s) ds \quad (3.1.5)$$

- Υπάρχει μια σχέση ανάμεσα στις δυνάμεις τριβής και τις τυχαίες δυνάμεις Langevin (δηλ. ανάμεσα στα μεγέθη ξ και R_0):

Τετραγωνίζοντας την (3.1.5) και παίρνοντας μέση τιμή στατιστικού συνόλου:

$$\begin{aligned} m^2 \langle |\underline{v}(t)|^2 \rangle &= m^2 \langle |\underline{v}(0)|^2 \rangle \exp(-2\xi t) + 2 \exp(-2\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \langle \underline{R}(s) \cdot \underline{v}(0) \rangle ds \\ &\quad + \exp(-2\xi t) \int_0^t ds \int_0^t ds' \exp[\xi(s+s')] \langle \underline{R}(s) \cdot \underline{R}(s') \rangle = \\ &= m^2 \langle |\underline{v}(0)|^2 \rangle \exp(-2\xi t) + \frac{R_0}{2\xi} [1 - \exp(-2\xi t)] \end{aligned}$$

$$\eta' \quad \langle |\underline{v}(t)|^2 \rangle = |\underline{v}(0)|^2 \exp(-2\xi t) + \frac{R_0}{2\xi m^2} [1 - \exp(-2\xi t)] \quad (3.1.6)$$

Στο όριο $t \rightarrow \infty$ αναμένουμε πως το δωματίδιο θα εξισορροπήσει θερμικά με το λουτρό:

$$\langle |\underline{v}(\infty)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \stackrel{(3.1.6)}{=} \frac{R_0}{2\xi m^2}$$

μέση τιμή στατιστικού συνόλου.
Κινητική ενέργεια $\frac{1}{2} k_B T$
ανά βαθμό ελευθερίας.

$$\text{Επομένως, } \xi = \frac{R_0}{6m k_B T} = \frac{\beta}{6m} R_0 = \frac{\beta}{6m} \int_0^{\infty} \langle \underline{R}(t) \cdot \underline{R}(0) \rangle dt \quad (3.1.7)$$

Μία μορφή του θεωρήματος
διακυμάνσεων - απώλειας (fluctuation-dissipation)

Η εφ. (3.1.7) συσχετίζει το μέγεθος της τυχαίας δύναμης Langevin με το μέγεθος του συντελεστή τριβής. Τόσο οι δυνάμεις τριβής όσο και οι δυνάμεις Langevin έχουν το ίδιο φυσικό αίτιο, δηλ. αλληλεπιδράσεις με τους γρήγορους βαθμούς ελευθερίας που συνιστούν το λουτρό.

Η εξίσωση (3.1.7) γράφεται συχνά και υπό τη μορφή

$$\langle \underline{R}(t) \cdot \underline{R}(0) \rangle = 6 \frac{m\xi}{\beta} \delta(t) = 2\xi \langle p^2 \rangle \delta(t)$$

μέσο τετράγωνο της αρχής
σωματιδίου βραχυ σε
κατάσταση ισορροπίας.

- Υπάρχει μία σχέση ανάμεσα στο συντελεστή τριβής ξ και το συντελεστή αυτο-διαχύσεως D

Η εξίσωση Langevin (3.1.1.) μπορεί να μετατραπεί σε μία διαφορική εξίσωση ως προς τη μέση τιμή στατιστικού συνόλου της τετραγωνικής μετατόπισης του σωματιδίου:

$$(3.1.1) \Rightarrow m \underline{r} \cdot \dot{\underline{v}} + \xi m \underline{r} \cdot \underline{v} = \underline{r} \cdot \underline{R} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m \left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \underline{r}^2 - \underline{v}^2 \right) + \xi m \left(\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \underline{r}^2 \right) = \underline{r} \cdot \underline{R}$$

Λαμβάνοντας μέση τιμή ως προς στατιστικό σύνολο σε κατάσταση ισορροπίας:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle + \zeta \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle = \underbrace{m \langle |\underline{v}(t)|^2 \rangle}_{3k_B T} + \langle \underline{r}(t) \cdot \dot{\underline{R}}(t) \rangle$$

$$\text{ή } \frac{d^2}{dt^2} \langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle + \zeta \frac{d}{dt} \langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m} \quad (3.1.8)$$

με αρχικές συνθήκες: $\langle |\underline{r}(0)|^2 \rangle = 0$, $\frac{d}{dt} \langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle_{t=0} = 2 \langle \underline{r}(0) \cdot \underline{v}(0) \rangle = 0$

$$\text{Λύση: } \langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle = \left(\frac{6k_B T}{\zeta m} \right) \left(t - \frac{1}{\zeta} + \frac{1}{\zeta} \exp(-\zeta t) \right) \quad (3.1.9)$$

Μικροί Χρόνοι ($\zeta t \ll 1$): $\langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle \approx \frac{3k_B T}{m} t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$
(ελεύθερη κίνηση σωματιδίων)

Μεγάλοι Χρόνοι ($\zeta t \gg 1$): $\langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{\zeta m} t = 6Dt$
(αυτοδιάχυση)

Συντελεστή αυτοδιάχυσης:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta m} \quad (\text{εξίσωση Einstein}) \quad (3.1.10)$$

$\langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle$

Επίτρεψη του ζ από υδροδυναμική των συνεχών ρευστών.

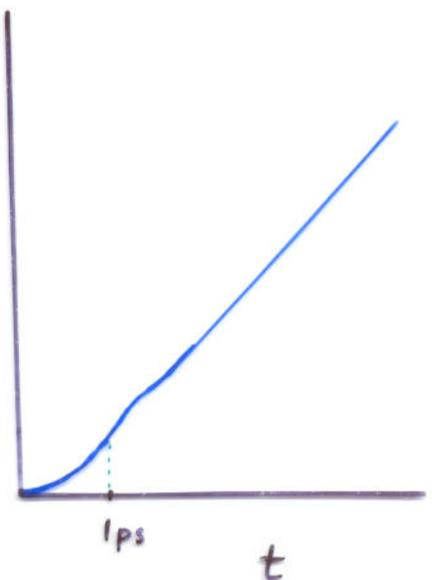
$$\zeta = \frac{3\pi\eta d}{m} \quad (\text{Stokes})$$

← διάμετρος σωματιδίων Brown

για οριακή συνθήκη προσκόλλησης ρευστού (stick) σε επιφάνεια σφαιρας

$$\zeta = \frac{2\pi\eta d}{m}$$

για οριακή συνθήκη ολίσθησης ρευστού (slip) σε εσφαιρική σφαιρα.



Αποτέλεσμα τυπικής προσομοίωσης υγρού με MD.

Καλή συσχέτιση μεταξύ D, η από πειραματικά δεδομένα, αιώμα και για απλά υγρά! (θεωρώντας, δηλ. ένα μόριο υγρού σαν σωματίδιο Brown και τα υπόλοιπα σαν λουτρό).

- Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας ενός σωματιδίου Brown πέφτει εκθετικά με το χρόνο.

Για ένα σωματίδιο Brown σε ισορροπία με το λουτρό, η εξίσ. (3.1.5) δίνει:

$$C_{vv}(t) = \langle \underline{v}(0) \cdot \underline{v}(t) \rangle = \langle |\underline{v}(0)|^2 \rangle \exp(-\xi t) + \frac{\exp(-\xi t)}{m} \int_0^t ds e^{\xi s} \langle \underline{R}(s) \cdot \underline{v}(0) \rangle$$

ή
$$C_{vv}(t) = \frac{3k_B T}{m} \exp(-\xi t) \quad (3.1.11)$$

↪ $\xi^{-1} = \frac{mD}{k_B T}$ είναι ένας χρόνος συσχέτισης.

(Η κλίμακα χρόνου ξ^{-1} είναι η ίδια με την t_m που επικαλεσθήκαμε εισάγοντας το time scale separation).

Η εκθετική πτώση των συναρτήσεων συσχέτισης με το χρόνο αποτελεί χαρακτηριστικό των στοχαστικών ανελίξεων τύπου Markov.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η συνάρτηση C_{vv} δεν πέφτει εκθετικά με το χρόνο σε ένα απλό υγρό. (Μικροί χρόνοι: λίγες συμερούσεις με γειτονικά μόρια, βασικές παραδοχές της θεωρίας Langevin δεν ικανοποιούνται. Μεγάλοι χρόνοι: συλλογική κίνηση των μορίων (σχηματισμός wake) οδηγεί σε "ουρά μεγάλων χρόνων" (long time tail) $C_{vv} \sim t^{-3/2}$)

3.2. Η Εξίσωση Fokker-Planck

Η εξίσωση Langevin παρέχει μία στοχαστική περιγραφή της κίνησης ενός σωματιδίου Brown.

Μία ισοδύναμη μαθηματική περιγραφή μπορεί να καταγραφεί υπό μορφή μερικών διαφορικών εξισώσεων που δέχονται τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του σωματιδίου στο χώρο φάσεων, το χώρο ορμών, ή το χώρο απεικονίσεων (θέσεων).

Θεωρούμε την απλή περίπτωση ενός ελεύθερου σωματιδίου Brown (που δεν υπόκειται, δηλ. σε εξωτερικά πεδία δυνάμεων).

Έστω $W(\underline{v}, t)$ η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας που χαρακτηρίζει ένα στατιστικό σύνολο τέτοιων σωματιδίων στο χώρο ταχυτήτων (ή ορμών)

Εξ ορισμού, υπό δεδομένες αρχικές συνθήκες, $W(\underline{v}, t) d\underline{v}$ είναι η πιθανότητα να βρει κανείς ένα σωματίδιο με διάνυσμα ταχύτητας \underline{v} έως $\underline{v} + d\underline{v}$ σε χρόνο t .

Έστω Δt ένα χρονικό διάστημα αρκετά μεγάλο, ώστε η τυχαία δύναμη $\underline{R}(t)$ να υποστεί πολλές διακυμάνσεις μέσα σ' αυτό, αλλά ταυτόχρονα αρκετά μικρό, ώστε η ταχύτητα $\underline{v}(t)$ να μην έπει αλλάξει πολύ μέσα σ' αυτό.

Έστω $\Psi(\underline{v}, \Delta\underline{v}) d(\Delta\underline{v})$ = πιθανότητα η ταχύτητα \underline{v} να υποστεί μία μεταβολή $\Delta\underline{v}$ μέσα στο διάστημα Δt .

Για μία στοχαστική ανέλιξη Markov, η πορεία του συστήματος σε χρόνο t εξαρτάται μόνον από τη στιγμιαία κατάσταση του συστήματος σε χρόνο t , και όχι από την πρότερη ιστορία του. Αυτό εκφράζεται και από το γεγονός ότι η πυκνότητα πιθανότητας μετάπτωσης Ψ εξαρτάται από τα \underline{v} και $\Delta\underline{v}$, αλλά όχι από τον χρόνο t .

Μιά τέτοια στοχαστική ανέλιξη ακολουθεί μία θεμελιώδη εξίσωση της μορφής

$$W(\underline{v}, t + \Delta t) = \int W(\underline{v} - \Delta \underline{v}, t) \Psi(\underline{v} - \Delta \underline{v}; \Delta \underline{v}) d(\Delta \underline{v}) \quad (3.2.1)$$

{επιπλέον ανάλογη προς την $\Pi_n^{(t+\Delta t)} = \sum_m \Pi_m^{(t)} P_{nm}$ για διακριτές αλυσ. Μαρκοβ}.

Η εξίσωση (3.2.1) είναι γνωστή σαν εξίσωση **Charman - Kolmogorov**.

Αναπτύσσοντας τους όρους $W(\underline{v}, t + \Delta t)$, $W(\underline{v} - \Delta \underline{v}, t)$ και $\Psi(\underline{v} - \Delta \underline{v}, \Delta \underline{v})$ κατά Taylor μέχρι πρώτης τάξης σε Δt και δεύτερας τάξης σε $\Delta \underline{v}$, και εισάγοντας τους συμβολισμούς:

$$\langle \Delta v_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta v_\alpha \Psi(\underline{v}; \Delta \underline{v}) d(\Delta \underline{v})$$

$$\langle \Delta v_\alpha^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta v_\alpha^2 \Psi(\underline{v}; \Delta \underline{v}) d(\Delta \underline{v}) \quad (3.2.2)$$

$$\langle \Delta v_\alpha \Delta v_\beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta v_\alpha \Delta v_\beta \Psi(\underline{v}; \Delta \underline{v}) d(\Delta \underline{v})$$

όπου $\alpha \in \{1, 2, 3\}$, $\beta \in \{1, 2, 3\}$ δείκτες για τους άξονες συντεταγμένων, παίρνει κανείς:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) = & - \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial v_\alpha} (W \langle \Delta v_\alpha \rangle) + \frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial v_\alpha^2} (W \langle \Delta v_\alpha^2 \rangle) \\ & + \sum_{\alpha < \beta} \frac{\partial^2}{\partial v_\alpha \partial v_\beta} (W \langle \Delta v_\alpha \Delta v_\beta \rangle) + \dots \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Γιά ένα σωματίδιο Brown που ακολουθεί την εξίσωση Langevin, η εξέλιξη του διανύσματος ταχύτητας δίνεται από την εξίσωση (3.1.5). Χρησιμοποιώντας αυτή την εξίσωση μεταξύ των χρόνων t και $t + \Delta t$, έχουμε:

$$\begin{aligned} \langle \Delta \underline{v} \rangle & \equiv \langle \underline{v}(t + \Delta t) - \underline{v}(t) \rangle = \langle \underline{v}(t) [\exp(-\zeta \Delta t) - 1] + \frac{\exp(-\zeta t)}{\gamma} \int_t^{t+\Delta t} \exp(\zeta s) \underline{R}(s) ds \rangle \\ & = \underline{v}(t) [\exp(-\zeta \Delta t) - 1] + \frac{\exp(-\zeta t)}{\gamma} \int_t^{t+\Delta t} \exp(\zeta s) \langle \underline{R}(s) \rangle ds \end{aligned}$$

↑
μόνο τιμή
κατά την έννοια
της εφ. (3.2.2)

$$\text{ή } \langle \Delta v_\alpha \rangle = v_\alpha [e^{-\zeta \Delta t} - 1] = -\zeta v_\alpha \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.2.4)$$

Παρόμοια, χρησιμοποιώντας την έκφραση που οδήγησε στην εξίσωση (3.1.11),

$$\begin{aligned} \langle \Delta \underline{v}^2 \rangle &= \langle [\underline{v}(t+\Delta t) - \underline{v}(t)]^2 \rangle = \langle |\underline{v}(t+\Delta t)|^2 \rangle + \langle |\underline{v}(t)|^2 \rangle - 2 \langle \underline{v}(t+\Delta t) \cdot \underline{v}(t) \rangle = \\ &= 2 \langle |\underline{v}(t)|^2 \rangle - 2 \langle |\underline{v}(t)|^2 \rangle \exp(-\xi \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^2) = \\ &= 2 \frac{3k_B T}{m} [1 - \exp(-\xi \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^2) = 2 \frac{3k_B T}{m} \xi \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned}$$

$$\text{Άρα, } \langle \Delta v_\alpha^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \Delta \underline{v}^2 \rangle = \frac{2\xi k_B T}{m} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.2.5)$$

Επιπρόσθετα, υποθέτουμε πως οι συνιστώσες της $\underline{R}(t)$ κατά μήκος των αξόνων δεν παρουσιάζουν συσχέτιση μεταξύ τους, παίρνει κανείς:

$$\langle \Delta v_\alpha \Delta v_\beta \rangle = 0, \quad \alpha \neq \beta \quad (3.2.6)$$

Χρησιμοποιώντας τις (3.2.3), (3.2.4), (3.2.5), (3.2.6) λαμβάνεται:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) = \left[\xi \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial v_\alpha} (W v_\alpha) + \xi \frac{k_B T}{m} \sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial v_\alpha^2} W \right] \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

που, στο όριο $\Delta t \rightarrow 0$ (αλλά ακόμα μεγάλο σε σχέση με περίοδο διακυμάνσεων της \underline{R}) γίνεται:

$$\boxed{\frac{\partial W}{\partial t} = \xi \nabla_{\underline{v}} \cdot (W \underline{v}) + \frac{\xi k_B T}{m} \nabla_{\underline{v}}^2 W} \quad (3.2.7)$$

Εξίσωση **Fokker-Planck** για ελεύθερο σωματίδιο Brown. (απαντάει και σε ελ. κολωσοποιον)

Δείνει την εξέλιξη της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο ορμών (δηλ. της κατανομής ταχυτήτων)

Κατ' ουσία μία εξίσωση που θυμίζει εξίσ. διακίνησης για την πυκνότητα W στο χώρο ταχυτήτων.

Στάσιμη λύση της (3.2.7) (υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης):

$$W(\underline{v}) \propto \exp\left(-\frac{m \underline{v}^2}{2k_B T}\right)$$

3.3. Η εξίσωση Chandrasekhar

Υποθέτοντας πως η εξέλιξη του συστήματος στο χώρο φάσεων είναι Μαρκοβιανή, ρετικεύοντας τα παραπάνω επιχρήματα για την περίπτωση ενός σωματιδίου που βρίσκεται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού συστημικού πεδίου δυνάμεων $\underline{F} = -\underline{\nabla}_r \mathcal{V}$, οδηγείται κανείς σε μία μερική διαφορική εξίσωση ως προς την πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο φάσεων, $\rho(\underline{r}, \underline{v}, t)$.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}, \underline{v}, t) + \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_r \rho(\underline{r}, \underline{v}, t) + \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_v \rho(\underline{r}, \underline{v}, t) = \\ = \xi \underline{\nabla}_v \cdot [\rho(\underline{r}, \underline{v}, t) \underline{v}] + \frac{\xi k_B T}{m} \nabla_v^2 \rho(\underline{r}, \underline{v}, t)$$

(3.3.1)

Η (3.3.1) είναι γνωστή σαν εξίσωση **Chandrasekhar** (Αναφέρεται και σαν εξίσωση Smoluchowski).

Η (3.2.7) αποτελεί ειδική περίπτωση της (3.3.1), χαρακτηρόμενη με προβολή στο χώρο ορμών (ολοκληρώση πάνω στο χώρο θέσεων) για $\underline{F}=0$.

3.4. Η εξίσωση Smoluchowski

Για χρόνους $\Delta t \gg \xi^{-1}$ η κατανομή ταχυτήτων του σωματιδίου έχει πλέον σταθεροποιηθεί στην κατανομή ισορροπίας (thermalization).

Η κίνηση στο χώρο απεικονίσεων (θέσεων) μπορεί να θεωρηθεί σαν μία стоχαστική ανέλιξη Μαρκοβ. Υπ' αυτές τις συνθήκες, η εξίσωση Chapman-Kolmogorov, γραμμένη στο χώρο θέσεων, οδηγεί σε μία μερική διαφορική εξίσωση για την πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο απεικονίσεων, $\rho(\underline{r}, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}, t) + \frac{D}{k_B T} \underline{\nabla}_r \cdot (\underline{F} \rho(\underline{r}, t)) = D \nabla_r^2 \rho(\underline{r}, t)$$

Εξίσωση **Smoluchowski**: Μία εξίσωση διαχύσεως στο χώρο απεικονίσεων. (3.4.1)

Λύση μόνιμης κατάστασης: $\rho(\underline{r}, t) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\underline{r})}{k_B T}\right)$

3.5. Μικροβιοπιική Εξαργωγή του Μοντέλου Κίνησης Brown: Προβολικοί Τελεστές (Projection Operators) (Zwanzig, Mori)

Βιβλιογραφία: Deutch, J.M.; Oppenheim, I. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1987, 83, 1-20.

ΣΤΟΧΟΣ:

- Εξαργωγή μιάς κατάστρωσης παρόμοιας με το μοντέλο κίνησης Brown από τις ακριβείς εξισώσεις που δέχονται την εξέλιξη ενός μοριακού συστήματος.
- Προσδιορισμός των συνθηκών υπό τις οποίες το μοντέλο κίνησης Brown παρέχει μιά ικανοποιητική αναπαράσταση της πραγματικότητας.

Θεωρούμε σύστημα N σωματιδίων (π.χ. $(N-1)$ μόρια διαλύτη και 1 σωματίδιο Brown), περιγραφόμενο στο χώρο φάσεων από τις μεταβλητές $\underline{r}^N, \underline{p}^N$.

Έστω $\underline{\mathcal{A}} = (\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_n)$ ένα σύνολο δυναμικών μεταβλητών που εξαρτώνται από τα $\underline{r}^N, \underline{p}^N$.

Η εξέλιξη του $\underline{\mathcal{A}}$ περιγράφεται επακριβώς από την εξίσωση **Liouville**:

$$\dot{\underline{\mathcal{A}}}(\underline{r}^N(t), \underline{p}^N(t)) = i \hat{\mathcal{L}} \underline{\mathcal{A}}(\underline{r}^N(t), \underline{p}^N(t)) \quad (3.5.1)$$

όπου $i \hat{\mathcal{L}} = \sum_i \dot{r}_i \cdot \nabla_{r_i} + \sum_i \dot{p}_i \cdot \nabla_{p_i} \equiv \dot{\underline{r}} \cdot \nabla_{\underline{r}} + \dot{\underline{p}} \cdot \nabla_{\underline{p}}$ τελεστής Liouville.

Λύση της (3.5.1): $\underline{\mathcal{A}}(\underline{r}^N(t), \underline{p}^N(t)) = \exp(i \hat{\mathcal{L}} t) \underline{\mathcal{A}}(\underline{r}^N(0), \underline{p}^N(0))$

Αυτού του είδους η κατάστρωση του δυναμικού προβλήματος είναι

- ακριβής
- πλήρως αντιστρεπτή ως προς χρόνο.
- δύσχρηστη στην πράξη, μιά και περιλαμβάνει όλους τους βαθμούς ελευθερίας.

ΟΡΙΣΜΟΣ: Δύο δυναμικές μεταβλητές α_i, β_i λέγονται ορθογώνιες όταν η μέση τιμή στατιστικού συνόλου $\langle \alpha_i \beta_i \rangle = 0$

Ο φορμαλισμός των τελεστών προβολής επιτρέπει, ξεκινώντας κανείς από την εξίσωση Liouville, να εξαγάγει μία νέα δυναμική εξίσωση στην οποία εμφανίζονται μόνο οι μεταβλητές α που μας ενδιαφέρουν, και όχι άλλες. Αυτό γίνεται "προβάλλοντας" όλες τις άλλες δυναμικές μεταβλητές πάνω στις α , δηλ. απομακρύνοντας όποιο μέρος των άλλων μεταβλητών είναι ορθογώνιο προς τις α .

Το αποτέλεσμα είναι μία αμυβής εξίσωση κίνησης:

$$\dot{\underline{\alpha}}(t) = i \underline{\Omega} \underline{\alpha}(t) - \int_0^t \underline{M}(t') \underline{\alpha}(t-t') dt' + \dot{\underline{\alpha}}(t) \quad (3.5.2)$$

συμ. α ($\underline{E}^N(t), \underline{r}^N(t)$)

όπου $\underline{\Omega} =$ πίνακας συχνότητας (frequency matrix)
 οριζόμενος σαν $i \underline{\Omega} = \langle \underline{\alpha} \dot{\underline{\alpha}} \rangle \langle \dot{\underline{\alpha}} \underline{\alpha} \rangle^{-1}$ ← αντιστρεφ. πίνακας
δυναμικό γινόμενο δυναμικό γινόμενο

$\dot{\underline{\alpha}}(t) =$ "τυχαία δύναμη" (random force)
 οριζόμενη σαν το τμήμα του $\dot{\underline{\alpha}}$ που αρχικά είναι ορθογώνιο προς το $\underline{\alpha}(0)$ και εξελίσσεται ώστε να παραμένει ορθογώνιο προς το $\underline{\alpha}(0)$ σε όλους τους μετέπειτα χρόνους:
 $\langle \dot{\underline{\alpha}}(t) \underline{\alpha}(0) \rangle = 0$

$\underline{M}(t) =$ "πίνακας συναρτήσεων μνήμης" (memory function matrix)
 οριζόμενος σαν $\underline{M}(t) = \langle \dot{\underline{\alpha}}(t) \underline{\alpha}(0) \rangle \langle \dot{\underline{\alpha}} \underline{\alpha} \rangle^{-1}$

Ο πίνακας συναρτήσεων μνήμης σχετίζεται προς τον πίνακα αυτοδυσκετίσεως

μέσω

$$\underline{C}(t) = \langle \underline{\alpha}(t) \underline{\alpha}(0) \rangle$$

$$\dot{\underline{C}}(t) = i \underline{\Omega} \underline{C}(t) - \int_0^t \underline{M}(t') \underline{C}(t-t') dt'$$

Μέχρι στιγμής ο φορμαλισμός είναι αυριβή, αλλά όχι εύχρηστος.

Η προσιμότητά του έγκειται στο ότι ο πίνακας συναρτήσεων μνήμης $\underline{M}(t)$ μπορεί να φθίνει με το χρόνο πολύ πιο γρήγορα από ότι ο πίνακας αυτοσυσχετίσεων $\underline{C}(t)$. Κατ' αυτόν τον τρόπο, ένα απλό στοχαστικό μοντέλο για την "τυχαία δύναμη" $\underline{A}(t)$ (π.χ. ρευμός δόρυβας) μπορεί να δώσει μία ικανοποιητική περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος.

Παράδειγμα: Σωματίδιο μάζας m , πυκνότητας ρ , διαμέτρου d
μέσα σε λουτρό μορίων μάζας m_b , πυκνότητας ρ_b , θερμοκρ. T

Επιλέγουμε σαν $\underline{A} \rightarrow \underline{p}$ (ορμή του μεγάλου σωματιδίου)

Τότε, $\underline{A} \rightarrow \underline{\dot{p}}$ (τυχαία δύναμη!)

Γιά $\epsilon = \left(\frac{m_b}{m}\right)^{1/2} \ll 1$, $\frac{\rho_b}{\rho} \lesssim 1$, η εξίσωση κίνησης κατόπιν προβολής πάνω στην \underline{p} , γίνεται:

$$\underline{\dot{p}}(t) = \underline{\dot{p}}(t) - \int_0^t \underline{p}(t-\tau) \left[\frac{\beta}{3m} \langle \underline{F} \cdot \underline{F}_0(\tau) \rangle_0 \right] d\tau$$

(συνάρτηση μνήμης $\underline{M}(\tau)$)

όπου \underline{F} = δύναμη πάνω στο μεγάλο σωματίδιο λόγω των μορίων του λουτρού
 \circ : υποδηλώνει σύστημα μορίων λουτρού εξελλισσόμενο υπό σταθερή θέση του μεγάλου σωματιδίου.

$\underline{F}_0(\tau)$: δύναμη που θα αισθανόταν το μεγάλο σωματίδιο σε χρόνο τ , αν η δύναμη πάνω του σε χρόνο 0 ήταν \underline{F} και το μεγάλο σωματίδιο παρέμενε στάσιμο μεταξύ χρόνων 0 και τ , ούτως ώστε το όλο σύστημα να εξελλισσεται σύμφωνα με τη Χαμιλτονιανή του συστήματος των μικρών μορίων μόνο.

Εάν, επι πλέον, $\frac{\rho_b}{\rho} \ll 1$ η εξίσωση κίνησης γίνεται

$$\underline{\dot{p}}(t) = \underline{\dot{p}}(t) - \left\{ \frac{\beta}{3m} \int_0^\infty \langle \underline{F} \cdot \underline{F}_0(\tau) \rangle_0 d\tau \right\} \underline{p}(t)$$

(συντελ. τριβής ξ) (εξίσωση Langevin)

3.6. Προσομοιώσεις Brownian Dynamics: Αριθμητική Επίλυση της Εξίσωσης Langevin

3.6.1. Ολοκλήρωση της Εξίσωσης Langevin στο χώρο φάσεων και ορμών

Αριθμητικό πρόβλημα: Ολοκλήρωση της $m \dot{\underline{y}}(t) = -m \xi \underline{y}(t) + \underline{F}(\underline{r}) + \underline{R}(t)$ (3.6.1)
εξωτ. πεδίο δύναμη Langevin
 υπό δεδομένα αρχικά $\underline{r}(0), \underline{v}(0)$.

- Η (3.6.1) είναι μία ετοχαστική διαφορική εξίσωση. Μόνον αντιπροσωπευτικές τροχιές μπορούν να δημιουργηθούν.
- Η τυχαία δύναμη $\underline{R}(t)$ υποτίθεται σχεδόν πάντα πως είναι Gaussian white noise με χαρακτηριστικά

$$\langle \underline{R}(t) \rangle = 0 \quad (3.1.2)$$

$$\langle \underline{R}(0) \cdot \underline{R}(t) \rangle = 6 \xi m k_B T \delta(t) \quad (3.6.2)$$

(υπατά μήκος κάθε συντεταγμένης, $\langle R_\alpha(0) R_\beta(t) \rangle = 2 \xi m k_B T \delta(t) \delta_{\alpha\beta}$)

$$\langle \underline{R}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle = 0 \quad (\langle R_\alpha(t) v_\beta(0) \rangle = 0) \quad (3.1.3)$$

$$\langle \underline{R}(t) \cdot \underline{F}(0) \rangle = 0 \quad (\langle R_\alpha(t) F_\beta(0) \rangle = 0) \quad (3.6.3)$$

Όλες οι υψηλότερες τάξεις ροπών της $\underline{R}(t)$ καθορίζονται από την ροπή β' τάξης. Για τέτοια τυχαία συνάρτηση, αν $\phi(t)$ είναι οποιαδήποτε συνάρτηση του χρόνου, η ποσότητα

$$(\Delta\phi R_\alpha)^G \equiv \int_t^{t+\Delta t} \phi(t') R_\alpha(t') dt'$$

(Δt μεγάλο σε σχέση με χρόνο μετώνας $\underline{R}(t)$, μικρό σε σχέση με $\tau \xi^{-1}$)

είναι μία τυχαία μεταβλητή που ακολουθεί Κατανομή Gauss, με μέση τιμή

$$\langle (\Delta\phi R_\alpha)^G \rangle = 0$$

και διασπορά

$$\langle [(\Delta\phi R_\alpha)^G]^2 \rangle = 2 m \xi k_B T \int_t^{t+\Delta t} \phi^2(t') dt'$$

Έτσι, μπορεί να γίνει ευχερής δειγματοληψία της $(\Delta\phi R_\alpha)^G$, ενώ δεν μπορεί να γίνει της $R_\alpha(t)$

Όλες οι μέθοδοι προσομοίωσης Brownian dynamics στηρίζονται στην ολοκλήρωση της εξίσωσης Langevin για ένα μικρό διάστημα Δt .

- Απλός αλγόριθμος predictor (Ermaκ, 1976)

$\underline{F}(r(t))/m$

$$\underline{r}(t+\Delta t) = \underline{r}(t) + \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) \Delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{\xi \Delta t} \left[1 - \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) \right] \Delta t^2 \underline{a}(t) + \Delta \underline{r}^G \quad (3.6.4)$$

$$\underline{v}(t+\Delta t) = \underline{v}(t) e^{-\xi \Delta t} + \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) \Delta t \underline{a}(t) + \Delta \underline{v}^G \quad (3.6.5)$$

όπου τα $\Delta \underline{r}^G$ (τυχαία μετατόπιση) και $\Delta \underline{v}^G$ (τυχαία μεταβολή ταχύτητας) δειγματοληπτούνται από τρεις διδιάστατες κατανομές Gauss με μηδενικές μέσες τιμές, διασπορές

$$\sigma_r^2 \equiv \langle (\Delta r_\alpha^G)^2 \rangle = (\Delta t)^2 \frac{k_B T}{m} \frac{1}{\xi \Delta t} \left[2 - \frac{1}{\xi \Delta t} (3 - 4 e^{-\xi \Delta t} + e^{-2\xi \Delta t}) \right] \quad (3.6.6)$$

$$\sigma_v^2 \equiv \langle (\Delta v_\alpha^G)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\xi \Delta t}) \quad (3.6.7)$$

και συνδιακύμανση (covariance)

$$C_{rv} = \sigma_r \sigma_v = \Delta t \frac{k_B T}{m} \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t})^2 \quad (3.6.8)$$

Για τεχνικές δειγματοληψίας συσχετισμένων Gaussian μεταβλητών, βλ. Allen + Tildesley, Appendix G.3.

Ο αλγόριθμος Ermaκ ολοκληρώνει τις εξισώσεις (3.6.4), (3.6.5) προς τα εμπρός χωρίς χρήση corrector. Γι' αυτό το λόγο απαιτεί τη χρήση πολύ μικρού Δt , δηλ. $\xi \Delta t \ll 1$.

• Αλγόριθμοι Τύπου Verlet

Παράδειγμα:

$$\underline{r}(t+\Delta t) = \underline{r}(t) + \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) \Delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{\xi \Delta t} \left[1 - \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) \right] \Delta t^2 \underline{a}(t) + \Delta \underline{r}^G$$

$$\underline{v}(t+\Delta t) = \underline{v}(t) e^{-\xi \Delta t} + \frac{1}{\xi \Delta t} \left[\frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) - e^{-\xi \Delta t} \right] \Delta t \underline{a}(t) + \frac{1}{\xi \Delta t} \left[1 - \frac{1}{\xi \Delta t} (1 - e^{-\xi \Delta t}) \right] \Delta t \underline{a}(t+\Delta t) + \Delta \underline{v}^G \quad (3.6.9)$$

Άλλες μέθοδοι:

van Gunsteren, W.F.; Berendsen, H.J.C. Molec. Phys. 1982, 45, 637-647.

van Gunsteren, W.F.; Berendsen, H.J.C. Molec. Simul. 1988, 1, 173-185.
(επέκταση leap-frog)

Οι αλγόριθμοι τύπου Verlet επιτρέπουν τη χρήση βηματικών ολοκληρώσεων μέχρι και 10 φορές μεγαλύτερων από ό,τι ο αλγόριθμος Ermak.

Οι αλγόριθμοι τύπου Verlet έχουν υλοποιηθεί σε ένα κώδικα τύπου SHAKE για να αντιμετωπίζονται περιπτώσεις ενδομοριακών περιορισμών.

3.6.2. Ολοκλήρωση Εξίσωσης Langevin μόνο στο χώρο Απεικονίσεων

Σε πολλές εφαρμογές ενδιαφέρει μόνο η εξέλιξη του συστήματος στο χώρο θέσεων για μεγάλους χρόνους.

Θεωρώντας την εξίσωση Langevin,

$$m \underline{\dot{v}}(t) = -m \xi \underline{v}(t) + \underline{F}(r) + \underline{R}(t) \quad (3.6.10)$$

στο όριο μεγάλων βημάτων στο χρόνο, $\Delta t \gg \frac{1}{\xi}$
διαπιστώνουμε τα εξής:

- Ο χρόνος χαλαρώσεως (συνεχίσεως) της ταχύτητας είναι $\sim 1/\xi$.
Για $\Delta t \gg 1/\xi$, οποιαδήποτε και να ήταν η $\underline{v}(t)$, η $\underline{v}(t+\Delta t)$ θα είναι κατανομημένη κατά μία κατανομή (ισορροπίας) Maxwell-Boltzmann.
- Η εξέλιξη των θέσεων $\underline{r}(t)$ προς την κατανομή ισορροπίας τους είναι συνήθως πολύ βραδύτερη απ' αυτή της $\underline{v}(t)$. [Για ένα ελεύθερο σωματίδιο, η $\underline{r}(t)$ αυξάνεται συνεχώς και δεν επιτυγχάνεται ισορροπία. Για ένα σωματίδιο σε κουτι διαστάσεων L , χρειάζεται χρόνος της τάξεως $\frac{L^2}{D} = \frac{L^2 m \xi}{k_B T}$ για την επίτευξη ισορροπίας ως προς τη χωρική κατανομή.]
- Αν μας ενδιαφέρουν χρόνοι $\Delta t \gg 1/\xi$, διαστατική ανάλυση των δύο όρων σταυρού εμφανίζεται η ταχύτητα μέσα στην (3.6.1) δίνει:
$$|m \dot{\underline{v}}(t)| \sim m \frac{|\Delta v|}{\Delta t} \sim m \frac{|v|}{\Delta t} \ll m \frac{|v|}{1/\xi} \sim |m \xi \underline{v}(t)|$$

και επομένως ο αδρανειακός όρος καθίσταται ασήμαντος μπροστά στον όρο τριβής.
(όριο υψηλών τριβών = high friction limit).

Υπ' αυτές τις συνθήκες, λοιπόν, η εξίσωση Langevin μπορεί ν' αντικατασταθεί από την εξίσωση θέσεων Langevin (position Langevin equation)

$$\dot{\underline{r}}(t) = \frac{1}{m\xi} \underline{F}(t) + \dot{\underline{r}}(t) \quad (3.6.11)$$

όπου $\dot{\underline{r}}(t)$, μία "στοχαστική ανέλιξη ταχύτητας" (random velocity process) είναι ένας λευκός θόρυβος με συνάρτηση αυτοσυσχετίσεως

$$\langle \dot{r}_\alpha(t) \dot{r}_\beta(0) \rangle = 2 \frac{k_B T}{m\xi} \delta(t) \delta_{\alpha\beta} = 2D \delta(t) \delta_{\alpha\beta}$$

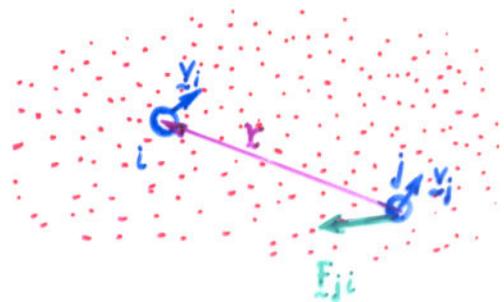
Η αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης θέσεων Langevin (3.11) γίνεται πάνω στην ολοκληρωμένη μορφή για Δt :

$$\underline{r}(t+\Delta t) = \underline{r}(t) + \frac{1}{m\xi} \underline{F}(t) \Delta t + \Delta \underline{r}^G \quad (3.6.12)$$

όπου οι συνιστώσες της $\Delta \underline{r}^G$ δειγματοληπτούνται από τρεις ανεξάρτητες κατανομικές Gauss με μηδενικό μέσον όρο και διασπορά $\langle (\Delta r_\alpha^G)^2 \rangle = 2D\Delta t$

3.7. Συστήματα Αλληλεπιδρώντων Σωματιδίων Brown

Υδροδυναμικές Αλληλεπιδράσεις



Η κίνηση ενός σωματιδίου i

τροποποιεί το πεδίο ροής

γύρω από ένα άλλο σωματίδιο j

(προαλεί ροή διαλύτη γύρω από το j)

Αυτή η επαρόμενη ροή λόγω κίνησης του i δημιουργεί μία δύναμη πάνω στο j , που είναι γνωστή σαν **υδροδυναμική αλληλεπίδραση**, F_{ji}

Χαρακτηριστικό των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων είναι η μεγάλη εκβέλεια (εξάρτηση από απόσταση r σαν $\sim \frac{1}{r}$ για μεγάλα r).

ΣΥΝΕΠΕΙΑ: Σε ένα σύστημα περιεωότερων του ενός σωματιδίων Brown, οι συντελεστές τριβής ξ θα εξαρτώνται από τις θέσεις και τις ορμές όλων των σωματιδίων.

ΑΠΛΟΠΟΙΗΣΗ: Αγνοείται εξάρτηση των ξ από τις ορμές, και εξετάζεται μόνον η επίδραση της απεικόνισής (θέσεων) των σωματιδίων.

Εξίσωση Smoluchowski για αλληλεπιδρώντα σωματίδια Brown (πρβλ. εφ. 3.4.1)

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\underline{r}, t) + \sum_i \sum_j \nabla_{\underline{r}_i} \cdot \frac{D_{ij}(\underline{r})}{k_B T} \cdot \underline{F}_j(\underline{r}) p(\underline{r}, t) =$$

κλίση ως προς εσωτερικούς σωματίδιους i

3N-διάμετρο.
Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο απεικόνισής για όλα τα σωματίδια.

3x3 πίνακας διαχυτότητας για το ζεύγος σωματιδίων (i,j). Μπορεί να θεωρηθεί σαν υποπίνακας ενός 3N x 3N πίνακα διαχυτότητας. Συνάρτηση της απεικόνισής.

Δύναμη πάνω στο j λόγω συστηματικών αλληλεπιδράσεων με άλλα σωματίδια και εξωτερικά πεδία.
 $\underline{F}_j = -\nabla_{\underline{r}_j} V$

$$= \sum_i \sum_j \nabla_{\underline{r}_i} \cdot \underline{D}_{ij}(\underline{r}) \cdot \nabla_{\underline{r}_j} p(\underline{r}, t) \quad (3.7.1)$$

Υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις υπεισέρχονται σε $\underline{D}_{ij}(\underline{r})$

ΟΡΟΛΟΓΙΑ

3N x 3N πίνακας διαχυτότητας

$$\frac{\underline{\underline{D}}}{k_B T} = \text{"πίνακας κινητικότητας"} \text{ (mobility matrix) } \underline{\underline{M}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{επιπτώσεις} \\ \text{όλων των} \\ \text{θέσεων } \underline{\underline{r}} \end{array} \right\}$$

$$\underline{\underline{D}}^{-1} = \text{"πίνακας αντίστασης"} \text{ (resistance matrix) } \underline{\underline{R}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{επιπτώσεις} \\ \text{όλων των} \\ \text{θέσεων } \underline{\underline{r}} \end{array} \right\}$$

(3.7.2)

Εξίσωση Θέσεων Langevin για τα αλληλεπιδρώντα σωματίδια (χρησιμοποιούμενη σε προσομοιώσεις Brownian Dynamics):

$$\underline{r}_i(t + \Delta t) = \underline{r}_i(t) + \sum_j \frac{\underline{D}_{ij}(\underline{r})}{k_B T} \cdot \underline{F}_j(\underline{r}) \Delta t + \nabla_{\underline{r}_j} \cdot \underline{D}_{ij}(\underline{r}) \Delta t + \Delta \underline{r}_i^G \quad (3.7.3)$$

↑
Τυχαία μετατόπιση επιβαλλόμενη σε σωματίδιο i

Ιδιότητες των τυχαίων μετατοπίσεων $\Delta \underline{r}_i^G$:

Επιλέγονται από πολυδιάστατη κατανομή Gauss, με

$$\langle \Delta \underline{r}_i^G \rangle = \underline{0} \quad , \quad \langle \Delta \underline{r}_i^G \Delta \underline{r}_j^G \rangle = 2 \underline{D}_{ij} \Delta t \quad (3.7.4)$$

(εστιάζοντας μόνο)

(Για αριθμητικές τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χένωση τέτοιων συγκεκριμένων τυχαίων αριθμών, βλ. Allen + Tildesley, Appendix G)

Εκφράσεις για τον Πίνακα Διαχυτότητας $\underline{\underline{D}}$.

Μπορεί να ληφθεί, κατ' αρχήν, από τη μακροσκοπική υδροδυναμική. Είναι γνωστά επακριβώς για δύο βραχυκά σωματίδια σε όλες τις δυνατές αποστάσεις μεταξύ τους (επίλυση προβλήματος Stokes).

Ασυμπτωτική συμπεριφορά σε μεγάλες αποστάσεις:

$$\underline{D}_{ij} = \begin{cases} \frac{k_B T}{3\pi\eta d} & i=j \\ \frac{k_B T}{8\pi\eta r_{ij}} \left(\frac{1}{2} + \frac{r_{ij}}{r_{ij}^2} \right) & i \neq j \end{cases}$$

← διάμετρος σωματίδιου

← διάμετρος απόστασης σωματιδίων $r_{ij} = |\underline{r}_{ij}| \gg d$

"Tanvishti Oseen"

Για σύγκριση εφελίξεις πάνω στον υπολογισμό υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων και την εφαρμογή τους σε προσομοιώσεις αιωρημάτων σωματιδίων Brown, βλ. J.F. Brady and G. Bossis, Ann. Rev. Fluid Mech. 1988, 20, 111-157 (Μέθοδος προσομοίωσης Stokesian Dynamics).