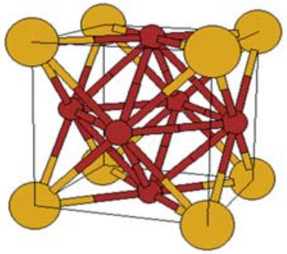
Τεχνικές προσομοίωσης και σχεδιασμού υλικών σε ΗΥ

Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής

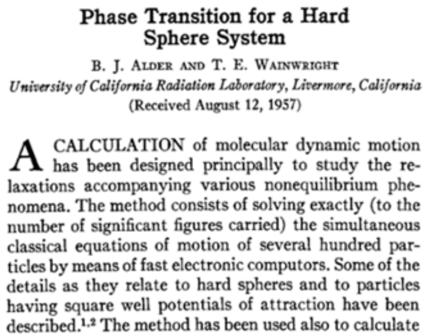


Δ.Γ. Παπαγεωργίου

Λίγη ιστορία

- 1957 Alder και Wainwright: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων **σκληρών σφαιρών**.
- 1964 Rahman: Προσομοίωση **υγρού Ar** χρησιμοποιώντας ρεαλιστικό δυναμικό.
- 1971 Rahman και Stillinger: Προσομοίωση **νερού σε υγρή μορφή**.
  Η προσομοίωση νερού αποτελεί μεγαλύτερη πρόκληση από το υγρό Ar, δεδομένου ότι εκτός από αλληλεπιδράσεις VdW, υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δεσμοί υδρογόνου.
- 1977 McCammon, Gelin, Karplus: Πρώτη προσομοίωση πρωτεΐνης, του **αναστολέα της βόειας παγκρεατικής θρυψίνης** (BPTI, 58 αμινοξέα).

Απόσπασμα από την πρώτη δημοσίευση προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής



Phase Transition for a Hard Sphere System

B. J. Alder and T. E. Wainwright
University of California Radiation Laboratory, Livermore, California
(Received August 12, 1957)

A CALCULATION of molecular dynamic motion has been designed principally to study the relaxations accompanying various nonequilibrium phenomena. The method consists of solving exactly (to the number of significant figures carried) the simultaneous classical equations of motion of several hundred particles by means of fast electronic computors. Some of the details as they relate to hard spheres and to particles having square well potentials of attraction have been described.[1,2] The method has been used also to calculate

Η βασική ιδέα

Θεωρούμε ένα απομονωμένο σύστημα N ατόμων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Λόγω της αλληλεπίδρασης, σε κάθε άτομο ασκείται μια δύναμη:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$$

Εξαιτίας της δύναμης το άτομο κινείται. Η κίνηση περιγράφεται από το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα:

Εξισώσεις κίνησης

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2}$$

Σύστημα 3N διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης με άγνωστα τα $\vec{r}_i(t)$

Οι εξισώσεις κίνησης λύνονται αριθμητικά σε διακριτά χρονικά βήματα.

Αποτέλεσμα

Η τροχιά του συστήματος δηλαδή θέσεις και ταχύτητες των ατόμων σε κάθε χρονική στιγμή.

Οι φυσικές ιδιότητες

υπολογίζονται από την τροχιά του συστήματος. Πχ. Η θερμοκρασία υπολογίζεται ως η μέση τιμή στο χρόνο της κινητικής ενέργειας του συστήματος:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \boxed{\frac{1}{N_\tau} \sum_{\tau=1}^{N_\tau} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i v_i^2}$$

Μέση κινητική ενέργεια

N_τ : Πλήθος χρονικών βημάτων

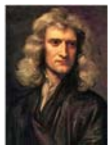
Εξισώσεις κίνησης Hamilton

- Για ένα απομονωμένο σύστημα γνωρίζουμε ότι η ολική ενέργεια διατηρείται.
- Η συνάρτηση Hamilton ορίζεται ως το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας:

$$H(r,p) = K(p) + U(r) = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r) = E = \text{σταθ.}$$

- Η κινητική ενέργεια είναι μόνο συνάρτηση των ορμών ενώ η δυναμική ενέργεια μόνο συνάρτηση των θέσεων.
- Οι εξισώσεις κίνησης Hamilton είναι:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$



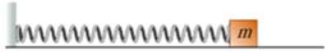
Sir Isaac Newton 1642-1726

William Rowan Hamilton 1805-1865

Παράδειγμα #1

Γράψτε για τον αρμονικό ταλαντωτή:
a. την εξίσωση κίνησης Newton.
b. τις εξισώσεις κίνησης Hamilton.

Παράδειγμα #1 – Αρμονικός ταλαντωτής



Κινητική ενέργεια

$$K = \frac{p^2}{2m}$$

Δυναμική ενέργεια

$$U = \frac{1}{2}kx^2$$

Φορμαλισμός Newton

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -kx$$

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

Εξισώσεις κίνησης Newton

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0$$

Συνάρτηση Hamilton

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E = \text{σταθ.}$$

Φορμαλισμός Hamilton

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx$$

Εξισώσεις κίνησης Hamilton

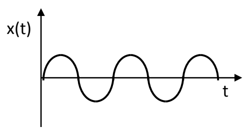
$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \qquad \frac{dp}{dt} = -kx$$

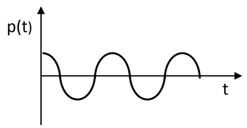
Παράδειγμα #1 – Αρμονικός ταλαντωτής

Αναλυτική λύση

$$x(t) = A\sin(\omega t + \delta)$$

$$p(t) = A\omega m\cos(\omega t + \delta)$$





$\omega = \sqrt{\dfrac{k}{m}} = \dfrac{2\pi}{T}$ Συχνότητα ταλάντωσης

$A = \sqrt{\dfrac{2E}{k}}$ Πλάτος ταλάντωσης

δ Φάση (αρχή του χρόνου)

Παράδειγμα #2

Για τον αρμονικό ταλαντωτή δείξτε ότι οι εξισώσεις κίνησης Hamilton μπορούν να αναχθούν στην εξίσωση κίνησης Newton και αντίστροφα.

Οι εξισώσεις κίνησης Hamilton είναι:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \qquad (1)$$

$$\frac{dp}{dt} = -kx \qquad (2)$$

Από την (1)

$$p = m\frac{dx}{dt}$$

Αντικαθιστούμε στην (2)

$$\frac{d}{dt}\left(m\frac{dx}{dt}\right) = -kx \Rightarrow$$

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \qquad \text{Εξίσωση Newton}$$

Αντίστροφο:

Θέτουμε:

$$p = m\frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{p}{m} = \frac{dx}{dt} \qquad \text{1η εξίσωση Hamilton}$$

Αντικαθιστούμε στην εξίσωση Newton:

$$m\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) + kx = 0 \Rightarrow$$

$$m\frac{d}{dt}\left(\frac{p}{m}\right) + kx = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{dp}{dt} = -kx \qquad \text{2η εξίσωση Hamilton}$$

Τυπικός αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής

Ανάθεση αρχικών θέσεων και ταχυτήτων σε κάθε άτομο

↓

1 | Υπολογισμός της ολικής δύναμης πάνω σε κάθε άτομο

↓

2 | Επίλυση των εξισώσεων κίνησης που δίνουν νέες θέσεις και ταχύτητες

↓

3 | Καταγραφή τροχιάς και υπολογισμός ποσοτήτων

Επανάληψη για κάθε χρονικό βήμα

Αποτέλεσμα μιας προσομοίωσης ΜΔ – Χώρος φάσεων

- Για ένα σύστημα N ατόμων έχουμε 3N συντεταγμένες θέσεων :

$$\vec{r} \equiv \left\{ \vec{r}_1(x_1,y_1,z_1),\ \vec{r}_2(x_2,y_2,z_2),\ \ldots,\ \vec{r}_N(x_N,y_N,z_N) \right\}$$

- και 3N συντεταγμένες των ορμών :

$$\vec{p} \equiv \left\{ \vec{p}_1(p_{x_1},p_{y_1},p_{z_1}),\ \vec{p}_2(p_{x_2},p_{y_2},p_{z_2}),\ \ldots,\ \vec{p}_N(p_{x_N},p_{y_N},p_{z_N}) \right\}$$

- Ο υπερχώρος 6N διαστάσεων στον οποίο το σύστημα απεικονίζεται κάθε χρονική στιγμή με ένα σημείο, ονομάζεται χώρος φάσεων.
- Αποτέλεσμα μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής είναι η τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων (θέσεις και ταχύτητες των σωματιδίων για κάθε χρονική στιγμή).
- Όλες οι ιδιότητες του συστήματος υπολογίζονται από την τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων.

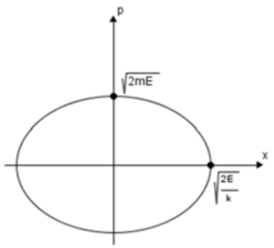
Παράδειγμα #3 – Χώρος φάσεων αρμονικού ταλαντωτή

Ποιος είναι ο χώρος φάσεων του αρμονικού ταλαντωτή;

Χώρος φάσεων του αρμονικού ταλαντωτή:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E = \text{σταθ.} \rightarrow \frac{p^2}{\left(\sqrt{2mE}\right)^2} + \frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2E}{k}}\right)^2} = 1$$

Εξίσωση έλλειψης: $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$



Οι αρχικές συνθήκες καθορίζουν την τιμή της E, που σημαίνει πως μόνο μια περιορισμένη περιοχή του χώρου των φάσεων είναι προσβάσιμη για ένα απομονωμένο σύστημα.

Περιορισμοί εξαιτίας της τεχνολογίας των ΗΥ

- Περιορισμοί εξαιτίας της τρέχουσας τεχνολογίας των ΗΥ:
  - Μνήμη υπολογιστών (όχι τόσο σημαντική)
  - Αποθηκευτικός χώρος (πιο σημαντικός)
  - Ταχύτητα επεξεργαστών (ο πιο σημαντικός παράγοντας)
- Το πλέον χρονοβόρο τμήμα κάθε βήματος Μοριακής Δυναμικής είναι ο υπολογισμός των δυνάμεων που ασκούνται σε κάθε άτομο.
- Μέγιστος αριθμός ατόμων ≈ 50000 για ένα ΗΥ με χρήση ρεαλιστικών δυναμικών αλληλεπίδρασης.
- Μελέτη μεγαλύτερων συστημάτων είναι εφικτή με χρήση πολλών ΗΥ και τεχνικές παράλληλης επεξεργασίας

Τιμές μετρούμενων μεγεθών

Η τιμή κάθε μετρούμενου μεγέθους $A_{\text{obs}} =$

λαμβάνεται ως μέση τιμή στο χρόνο $\langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle =$

Η μέση τιμή συμβολίζεται με άγκιστρα $\langle\ \rangle$

Η μέση τιμή του A ορίζεται ως $\lim_{t_{\text{obs}} \to \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} A(\Gamma(t))dt$

Σε περίπτωση διακριτών χρονικών βημάτων $A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} A(\Gamma(\tau))$

Παράδειγμα #3

Ποια είναι η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας αρμονικού ταλαντωτή;

Η κινητική ενέργεια του αρμονικού ταλαντωτή είναι:

$$K = \frac{p^2}{2m}$$

Η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας είναι:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T K dt =$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T \frac{p^2}{2m} dt =$$

Από τη λύση της εξίσωσης κίνησης του αρμονικού ταλαντωτή γνωρίζουμε ότι:

$$p(t) = A\omega m \cos \omega t$$

$$\langle K \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{A^2\omega^2 m^2 \cos^2 \omega t}{2m} dt =$$

$$\frac{A^2\omega^2 m}{2T}\int_0^T \cos^2 \omega t\, dt$$

Από τη λύση του αρμονικού ταλαντωτή ξέρουμε ότι:

$$A = \sqrt{\frac{2E}{k}} \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\langle K \rangle = \frac{\frac{2E}{k}\frac{k}{m}m}{2T}\int_0^T \cos^2 \omega t\, dt =$$

$$\frac{E}{T}\int_0^T \cos^2 \omega t\, dt$$

Παράδειγμα #3

Θα υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα:

$$\int_0^T \cos^2 \omega t\, dt$$

Θέτουμε $x = \omega t \;\Rightarrow\; dx = \omega dt$

Το ολοκλήρωμα γίνεται:

$$\frac{1}{\omega}\int_0^{\omega T} \cos^2 x\, dx$$

Χρησιμοποιούμε την ταυτότητα:

$$\cos^2 x = \frac{\cos 2x + 1}{2}$$

Το ολοκλήρωμα γίνεται:

$$\frac{1}{\omega}\int_0^{2\pi} \frac{\cos 2x + 1}{2} dx =$$

$$\frac{1}{2\omega}\left(\int_0^{2\pi} \cos 2x\, dx + \int_0^{2\pi} dx\right) =$$

$$\frac{1}{2\omega}\left(\frac{\sin 2x}{2} + x\right)\Bigg|_0^{2\pi} =$$

$$\frac{1}{2\omega}(2\pi) = \frac{\pi}{\omega}$$

Τελικά η μέση κινητική ενέργεια είναι:

$$\langle K \rangle = \frac{E}{T}\int_0^T \cos^2 \omega t\, dt =$$

$$\frac{E}{T}\frac{\pi}{\omega} =$$

$$\frac{E}{T}\frac{\pi}{\frac{2\pi}{T}} \Rightarrow$$

$$\langle K \rangle = \frac{E}{2}$$

Παράδειγμα #4

Ποια είναι η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας αρμονικού ταλαντωτή;

Η δυναμική ενέργεια του αρμονικού ταλαντωτή είναι:

$$U = \frac{1}{2}kx^2$$

Η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας είναι:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T U dt =$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T \frac{1}{2}kx^2 dt =$$

Από τη λύση της εξίσωσης κίνησης του αρμονικού ταλαντωτή γνωρίζουμε ότι:

$$x(t) = A \sin \omega t$$

$$\langle U \rangle = \frac{k}{2T}\int_0^T A^2 \sin^2 \omega t\, dt =$$

$$\frac{A^2 k}{2T}\int_0^T \sin^2 \omega t\, dt$$

Από τη λύση του αρμονικού ταλαντωτή ξέρουμε ότι:

$$A = \sqrt{\frac{2E}{k}} \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\langle U \rangle = \frac{\frac{2E}{k}k}{2T}\int_0^T \sin^2 \omega t\, dt =$$

$$\frac{E}{T}\int_0^T \sin^2 \omega t\, dt$$

Παράδειγμα #4

Θα υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα:

$$\int_0^T \sin^2 \omega t \, dt$$

Θέτουμε $x = \omega t \;\Rightarrow\; dx = \omega dt$

Το ολοκλήρωμα γίνεται:

$$\frac{1}{\omega}\int_0^{\omega T} \sin^2 x \, dx$$

Χρησιμοποιούμε την ταυτότητα:

$$\sin^2 x = \frac{1-\cos 2x}{2}$$

Το ολοκλήρωμα γίνεται:

$$\frac{1}{\omega}\int_0^{2\pi} \frac{1-\cos 2x}{2} dx =$$

$$\frac{1}{2\omega}\left(\int_0^{2\pi} dx - \int_0^{2\pi} \cos 2x \, dx\right) =$$

$$\frac{1}{2\omega}\left(x - \frac{\sin 2x}{2}\right)\Bigg|_0^{2\pi} =$$

$$\frac{1}{2\omega}(2\pi) = \frac{\pi}{\omega}$$

Τελικά η μέση δυναμική ενέργεια είναι:

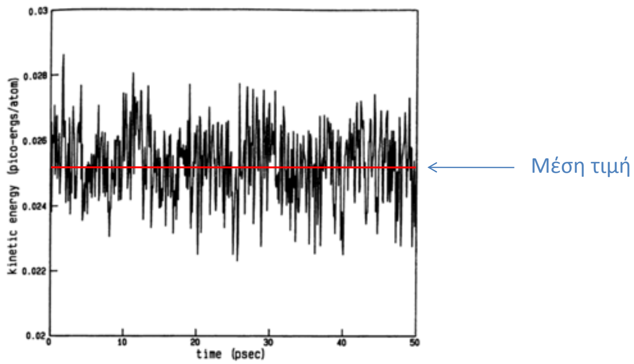
$$\langle U \rangle = \frac{E}{T}\int_0^T \sin^2 \omega t \, dt =$$

$$\frac{E}{T}\frac{\pi}{\omega} =$$

$$\frac{E}{T}\frac{\pi}{\frac{2\pi}{T}} \Rightarrow$$

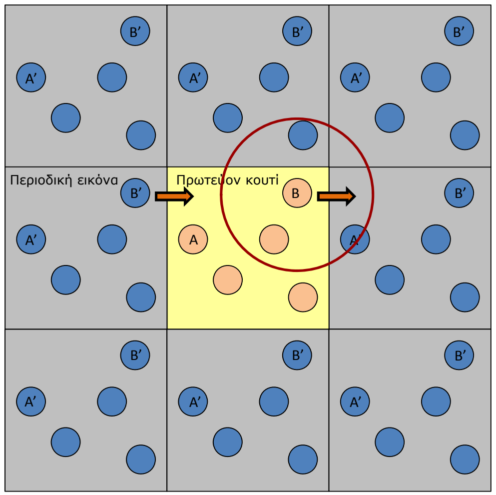
$$\langle U \rangle = \frac{E}{2}$$

Παράδειγμα – Κινητική ενέργεια από προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής



Περιοδικές οριακές συνθήκες

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες επιτρέπουν την προσομοίωση άπειρων συστημάτων χρησιμοποιώντας μικρό αριθμό ατόμων.



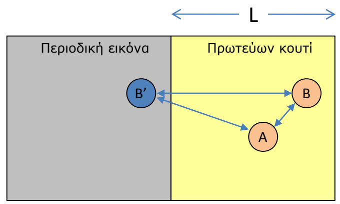
- Για να υπολογιστεί η ολική δυναμική ενέργεια λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις:
  - μεταξύ ατόμων στο πρωτεύων κουτί
  - μεταξύ ατόμων στο πρωτεύων κουτί και ατόμων στις διπλανές εικόνες.
- Όταν ένα άτομο βγει από τη μία πλευρά, εισέρχεται από την απέναντι πλευρά το είδωλό του.

Συνθήκη ελαχίστων εικόνων

Ποιο είναι το ελάχιστο μέγεθος του πρωτεύοντος κουτιού που μπορούμε να επιλέξουμε;
Η εμβέλεια r_c του δυναμικού καθορίζει το ελάχιστο μέγεθος του πρωτεύοντος κουτιού.

Το άτομο Α αλληλεπιδρά μόνο με ένα από τα Β ή Β' όταν:

$L > 2r_c$ Συνθήκη ελαχίστων εικόνων



Αν υποθέσουμε ότι το Α αλληλεπιδρούσε με το Β και το Β' τότε

$$\left.\begin{matrix} r_{AB} < r_c \\ r_{AB'} < r_c \end{matrix}\right\} r_{AB} + r_{AB'} < r_c + r_c = 2r_c \qquad (1)$$

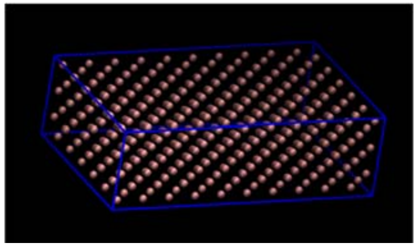
Από την τριγωνική ανισότητα

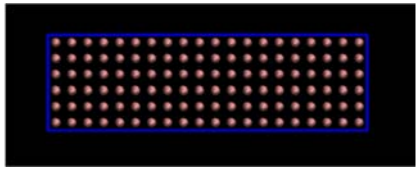
$$r_{BB'} \le r_{AB} + r_{AB'} \Leftrightarrow L \le r_{AB} + r_{AB'} \qquad (2)$$

(1) + (2) $\Rightarrow$ $L \le 2r_c$ **!!!**

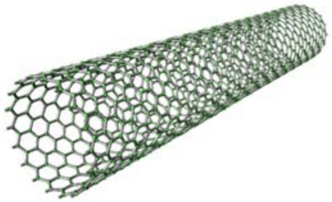
Μη περιοδικά συστήματα

Επιφάνειες

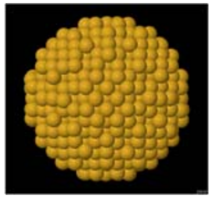




Νανοσωλήνες



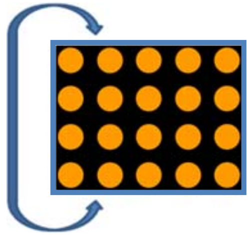
Νανοσωματίδια



Μη περιοδικά συστήματα (επιφάνειες κα.)

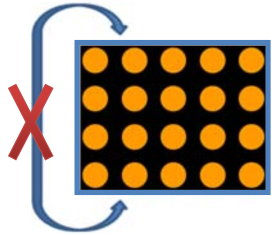
Πεπερασμένα συστήματα (πχ. επιφάνειες, νανοσωλήνες) αντιμετωπίζονται καταργώντας τις περιοδικές οριακές συνθήκες σε 1 ή 2 διαστάσεις.

Άπειρο σύστημα
Περιοδικές οριακές συνθήκες σε 3 διαστάσεις



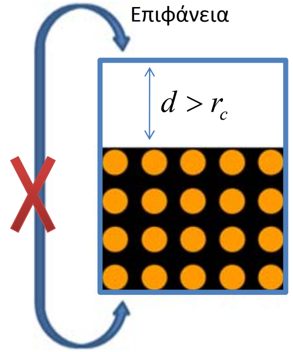
Τα άτομα κοντά σε μια πλευρά αλληλεπιδρούν με τα άτομα κοντά στην απέναντι πλευρά

Επιφάνεια
Περιοδικές οριακές συνθήκες σε 2 διαστάσεις



Καταργώντας τις περιοδικές οριακές συνθήκες σε μια διάσταση δημιουργούμε δύο ελεύθερες επιφάνειες.

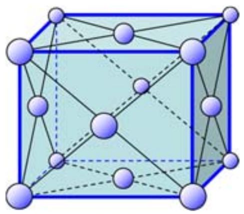
Επιφάνεια



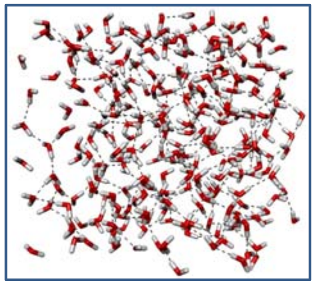
Στην πράξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μεγαλύτερο κουτί με επιπλέον διάσταση μεγαλύτερη από την εμβέλεια του δυναμικού

Αρχικές θέσεις

Επιλέγουμε τις αρχικές θέσεις των ατόμων με βάση τις πληροφορίες που έχουμε για το φυσικό πρόβλημα.



Για κρυσταλλικά συστήματα:
Οι πλεγματικές θέσεις των ατόμων στον κρύσταλλο.



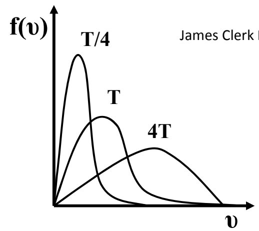
Για άμορφα συστήματα:
Τυχαίες θέσεις που δίνουν τη σωστή πυκνότητα του υλικού.

Αρχικές ταχύτητες

Οι αρχικές ταχύτητες επιλέγονται έτσι ώστε να ικανοποιούν την κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann.

James Clerk Maxwell 1831-1879

$$f(\upsilon) = 4\pi\upsilon^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2k_B T}}$$



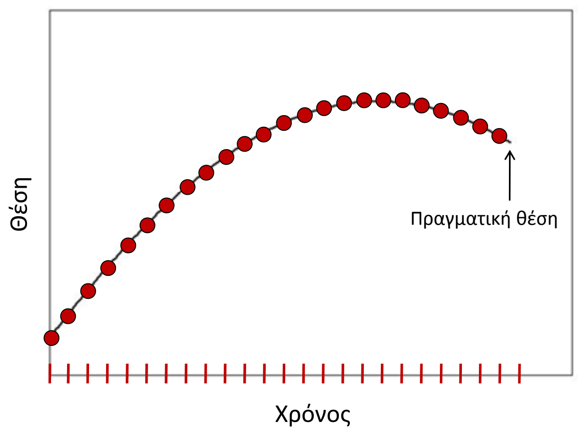
υ	η ταχύτητα του ατόμου
f(υ)dυ	πιθανότητα ένα άτομο να έχει ταχύτητα μεταξύ υ και υ+dυ
m	η μάζα του ατόμου
k_B	η σταθερά του Boltzmann
T	η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το σύστημα

Ludwig Boltzmann 1844-1906

Επίλυση των εξισώσεων κίνησης

- Η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων γίνεται αριθμητικά σε διακριτά χρονικά βήματα (επαναλήψεις).
- Αν δt είναι το χρονικό βήμα, το αποτέλεσμα της επίλυσης είναι οι τιμές των θέσεων και ταχυτήτων σε χρόνο t=0, t=δt, t=2δt …
- Για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων απαιτούνται 6N γνωστές αρχικές συνθήκες:
  - 3N αρχικές θέσεις
  - 3N αρχικές ταχύτητες

Επίλυση των εξισώσεων κίνησης



- Διακριτοποίηση του χρόνου με μικρό χρονικό βήμα δt.
- Αριθμητική επίλυση (εύρεση θέσης) στα σημεία της διαμέρισης.

Επίλυση των εξισώσεων κίνησης – Αλγόριθμος Verlet

Ανάπτυγμα Taylor της θέσης x σε χρόνο t+δt

$$x(t+\delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2x(t)}{dt^2}\delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3x(t)}{dt^3}\delta t^3 + O\left(\delta t^4\right) \qquad (1)$$

Ανάπτυγμα Taylor της θέσης x σε χρόνο t-δt

$$x(t-\delta t) = x(t) - \frac{dx(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2x(t)}{dt^2}\delta t^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3x(t)}{dt^3}\delta t^3 + O\left(\delta t^4\right) \qquad (2)$$

(1)+(2) $\rightarrow \quad x(t+\delta t) = 2x(t) - x(t-\delta t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2}\delta t^2 + O\left(\delta t^4\right) \quad \rightarrow$

Αλγόριθμος Verlet

$$\boxed{x(t+\delta t) = 2x(t) - x(t-\delta t) + \frac{F(t)}{m}\delta t^2 + O\left(\delta t^4\right)}$$

Οι ταχύτητες υπολογίζονται από κεντρικές διαφορές

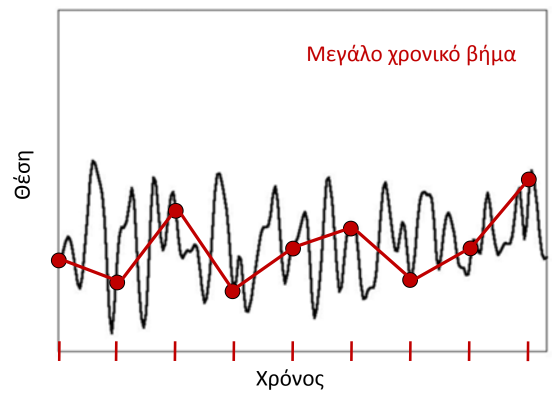
$$v(t) = \frac{x(t+\delta t) - x(t-\delta t)}{2\delta t}$$

Για το πρώτο βήμα χρησιμοποιούμε

$$x(\delta t) = x(0) + v(0)\delta t + \frac{1}{2}\frac{F(0)}{m}\delta t^2 + O(\delta t^3)$$

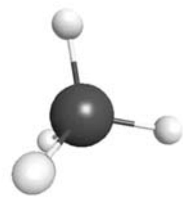
Loup Verlet 1931-

Επιλογή χρονικού βήματος



- Χρειαζόμαστε ≈ 30-50 σημεία σε κάθε περίοδο για να περιγράψουμε σωστά την κίνηση.
- Τα μέταλλα έχουν μέγιστες συχνότητες φωνονίων ≈ 10THz. Το χρονικό βήμα που προκύπτει είναι ≈ 2 fs.

Μεθάνιο



- Σε οργανικά μόρια η συχνότητα δόνησης του δεσμού C-H είναι ≈ 90 THz. Το χρονικό βήμα που προκύπτει είναι ≈ 0.2 fs. Για μια τροχιά 1 ns χρειαζόμαστε 5x10[6] επαναλήψεις.

Πόσα βήματα ;

Υπάρχουν δύο διακριτές φάσεις στην προσομοίωση ενός συστήματος με ΜΔ:

- Εξισορρόπηση του συστήματος
- Λήψη τροχιάς σε θερμοδυναμική ισορροπία

Σύνδεση με μακροσκοπικές ποσότητες

Χρησιμοποιώντας Κλασσική Μηχανική πετυχαίνουμε μικροσκοπική περιγραφή.
Έχουμε στη διάθεσή μας θέσεις και ταχύτητες των ατόμων.

↓

Στατιστική μηχανική
(Στατιστικά σύνολα)

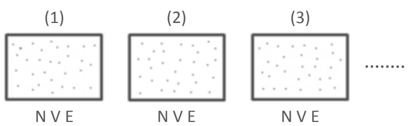
↓

Για να υπολογίσουμε μακροσκοπικές ιδιότητες χρησιμοποιούμε Θερμοδυναμική

Στατιστικό σύνολο (ensemble)

Σύνολο μεγάλου αριθμού παρόμοιων συστημάτων που υπόκεινται στους **ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς** αλλά μπορεί να βρίσκονται σε **διαφορετική μικροκατάσταση**.

J.W. Gibbs

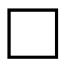


Τα άτομα κάθε συστήματος του στατιστικού συνόλου διαγράφουν τη δική τους τροχιά.

Josiah Willard Gibbs 1839-1903

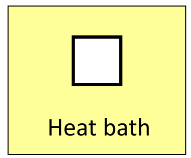
Τα βασικά στατιστικά σύνολα

Μικροκανονικό (NVE)



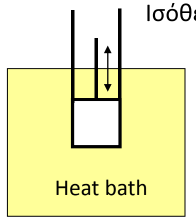
Σταθερά:
N Πλήθος ατόμων
V Όγκος
E Ενέργεια

Κανονικό ή ισόθερμο (NVT)



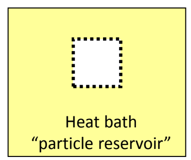
Σταθερά:
N Πλήθος ατόμων
V Όγκος
T Θερμοκρασία

Ισόθερμο-ισοβαρές (NPT)



Σταθερά:
N Πλήθος ατόμων
P Πίεση
T Θερμοκρασία

Μεγάλο κανονικό (μVT)



Σταθερά:
μ Χημικό δυναμικό
V Όγκος
T Θερμοκρασία

Η συνάρτηση επιμερισμού

Στο ισόθερμο (ή κανονικό) στατιστικό σύνολο (σταθερά: NVT) η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια κατάσταση ενέργειας E είναι:

$$P(E) = \frac{1}{Q} e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Η ποσότητα Q ονομάζεται συνάρτηση επιμερισμού και είναι ένας παράγοντας κανονικοποίησης που προκύπτει από την απαίτηση:

$$\int P(E) dE = 1$$

Στο ισόθερμο στατιστικό σύνολο η συνάρτηση επιμερισμού δίνεται από:

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int drdpe^{-\frac{E(r,p)}{k_B T}}$$

Από τη συνάρτηση επιμερισμού ορίζεται το θερμοδυναμικό δυναμικό (ελεύθερη ενέργεια Helholtz)

$$F = -k_B T \ln Q$$

Και μέσω αυτού οι διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες, πχ. πίεση.

Εργοδική υπόθεση

Εργοδική υπόθεση

Αν δοθεί αρκετός χρόνος ένα σύστημα θα περάσει από όλες τις μικροκαταστάσεις που είναι συμβατές με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς που έχουμε επιβάλει.

Συνέπεια:
Σε ένα εργοδικό σύστημα η μέση τιμή μιας ποσότητας A μπορεί να ληφθεί πάνω σε όλα τα μέλη του συνόλου «παγωμένα» σε μια χρονική στιγμή.

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}$$

Ιδιότητα
Μέση τιμή στο χρόνο
Μέση τιμή στο στατιστικό σύνολο

Θερμοκρασία – Πίεση

Η θερμοκρασία T υπολογίζεται ως χρονική μέση τιμή της κινητικής ενέργειας του συστήματος:

Θερμοκρασία

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle$$

Η πίεση P του συστήματος υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το θεώρημα Virial:

Πίεση

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \vec{r}_{ij} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_{ij}} \right\rangle$$

Μοριακή Δυναμική στο ισόθερμο σύνολο

Η θερμοκρασία δίνεται από $T = \frac{2}{3Nk_B}\langle K \rangle$

Βασικές κατηγορίες μεθόδων

- Μέθοδοι επαναπροσδιορισμού των ταχυτήτων.

$$v^{new} = v^{old} \sqrt{\frac{T_{eq}}{T}}$$

- Μέθοδοι εκτεταμένων συστημάτων
  - Θερμοστάτης Nose
  - Θερμοστάτης Nose-Hoover

Μέθοδοι εκτεταμένων συστημάτων

- Προστίθεται ένας επιπλέον βαθμός ελευθερίας στο σύστημα. Το πραγματικό σύστημα μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια με την επιπλέον μεταβλητή διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή.
- Ο νέος βαθμός ελευθερίας έχει «συντεταγμένη», «ταχύτητα» και «μάζα».
- Επίσης έχει «κινητική» και «δυναμική» ενέργεια. Με κατάλληλη επιλογή αυτών των συναρτήσεων η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο των φάσεων υπακούει το ισόθερμο σύνολο.
- Γράφεται η συνάρτηση Lagrange του συστήματος και συνάγονται οι εξισώσεις κίνησης. Η Χαμιλτονιανή δεν έχει πλέον την έννοια της ολικής ενέργειας του αρχικού συστήματος.
- Οι εξισώσεις κίνησης επιλύονται αριθμητικά όχι μόνο για τις θέσεις αλλά και για τον πρόσθετο βαθμό ελευθερίας.

Θερμοστάτης Nose-Hoover

Σκοπός: Η δημιουργία τροχιάς στο χώρο των φάσεων με την πυκνότητα πιθανότητας ρ_{NVT} του ισόθερμου στατιστικού συνόλου

Hoover W.G, Phys. Rev. A **31** (1985) 1695.
Martyna GJ, Klein ML, Tuckerman M, J Chem Phys **97** (1992) 2635.

Εξισώσεις κίνησης θερμοστάτη Nose-Hoover

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \qquad \dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{m_i} - NkT$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_\eta}{Q} \qquad \dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q}$$

Στις εξισώσεις κίνησης υπεισέρχονται:

- η νέα μεταβλητή του εκτεταμένου συστήματος
- p_η η αντίστοιχη «ορμή»
- Q αδρανειακός παράγοντας («μάζα»)

Διατηρούμενη ποσότητα

$$H' = H(p,q) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + 3Nk_B T\eta$$

Πως επιλέγουμε τη «μάζα» Q

Μικρό Q: Ισχυρή σύζευξη του θερμοστάτη με το σύστημα. Μπορεί να παρατηρηθούν υψίσυχνες ταλαντώσεις της θερμοκρασίας.

Μεγάλο Q: Ο θερμοστάτης δημιουργεί το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο.

Προτεινόμενη επιλογή: $Q = XK_B T_{eq} \tau^2$
όπου τ είναι η χαρακτηριστική χρονική κλίμακα κινήσεων στο σύστημα.

Εμπειρικός κανόνας: το τ επιλέγεται 20-40 φορές μικρότερο από τη μικρότερη περίοδο στο σύστημα.

Tuckerman ME, Parrinello MJ, Chem. Phys.**101** (1994) 1302.

Βαροστάτες

Σκοπός: Η δημιουργία τροχιάς στο χώρο των φάσεων με την πυκνότητα πιθανότητας ρ_{NPT} του ισόθερμου-ισοβαρούς στατιστικού συνόλου .

Martyna GJ, Tobias D J, Klein ML, J. Chem. Phys. **101** (1994) 4177.

Εξισώσεις κίνησης

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{r}_i \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \left(1 + \frac{1}{N}\right)\frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{p}_i - \frac{p_\eta}{Q}\mathbf{p}_i \\
\dot{V} &= \frac{dV p_\varepsilon}{W} \\
\dot{p}_\varepsilon &= dV(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_\eta}{Q}p_\varepsilon \\
\dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q} \\
\dot{p}_\eta &= \sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\varepsilon^2}{W} - (dN+1)kT
\end{aligned}$$

Στις εξισώσεις κίνησης υπεισέρχονται:

- η, V Νέες μεταβλητές του εκτεταμένου συστήματος.
- p_η, p_ε Οι αντίστοιχες «ορμές».
- W Αδρανειακός παράγοντας βαροστάτη.
- Q Αδρανειακός παράγοντας θερμοστάτη.

Διατηρούμενη ποσότητα

$$H' = H(r,p) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + (3N+1)k_B T\eta + \frac{p_\varepsilon^2}{2W} + PV$$

Shuichi Nose 1951-2005

William Graham Hoover 1936-