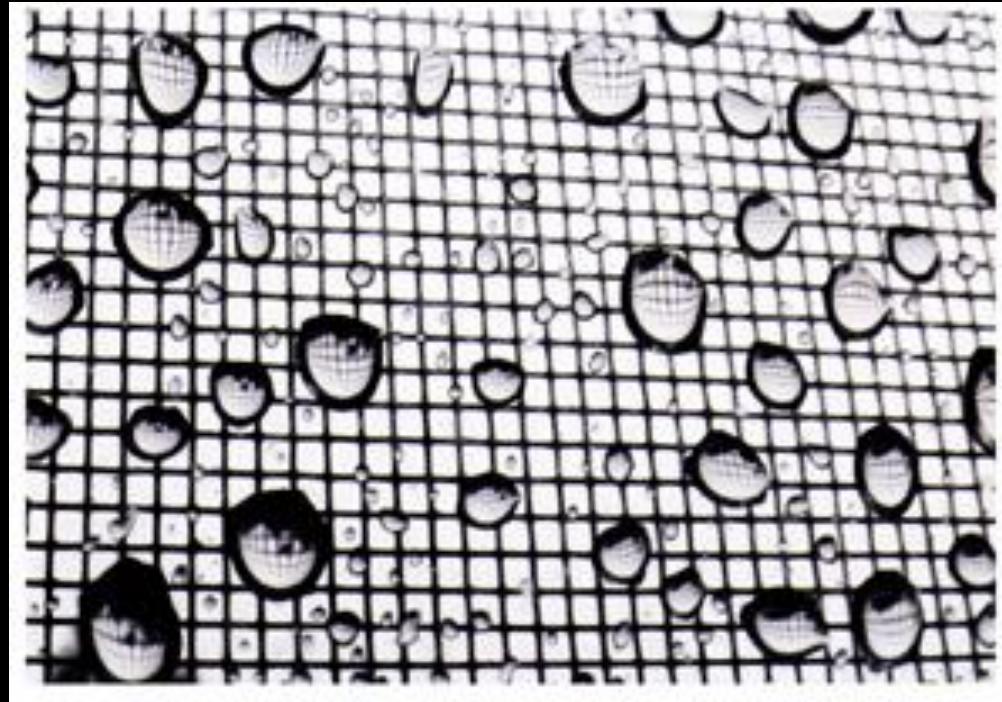


Symulacje komputerowe w fizyce

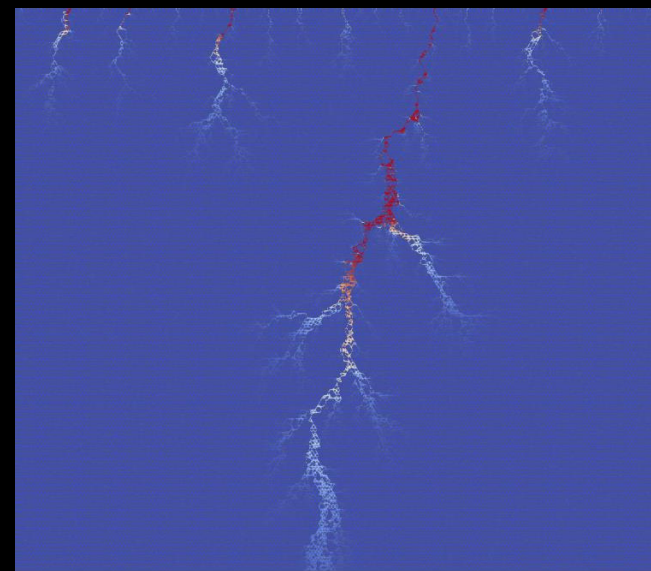
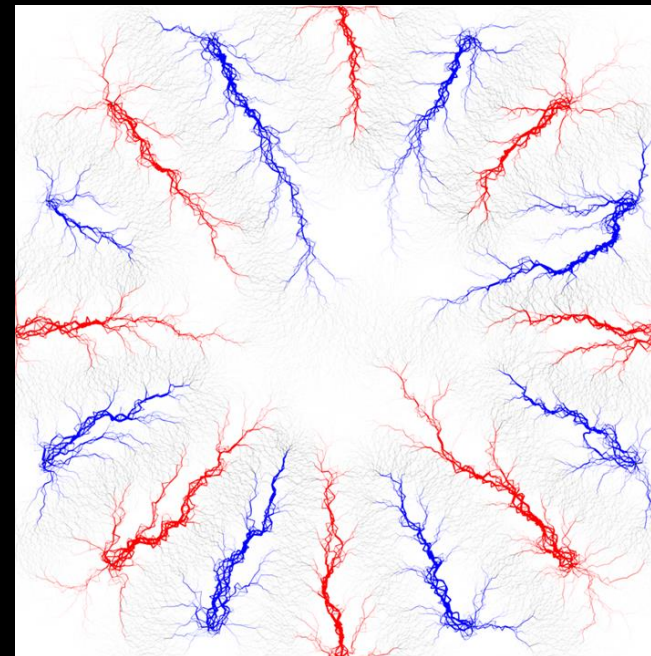


08-09.11.2022

Wykład 5: Dynamika molekularna

tomasz.szawello@fuw.edu.pl
fuw.edu.pl/~tszawello/sym2022
pok. 4.45

Konsultacje: poniedziałek 11.15-13.00



W poprzednim sezonie...

- rozwiązywanie równań Newtona: algorytmy gorsze i lepsze
- dobry algorytm oddaje „fizykę” problemu
- cechy dynamiki hamiltonowskiej: odwracalność, zachowanie objętości przestrzeni fazowej
- algorytm Verleta, Żabka...

⇒ Dynamika molekularna



Jak wycisnąć coś użytecznego z danych
dynamiki molekularnej...

...czyli krótki kurs mechaniki statystycznej

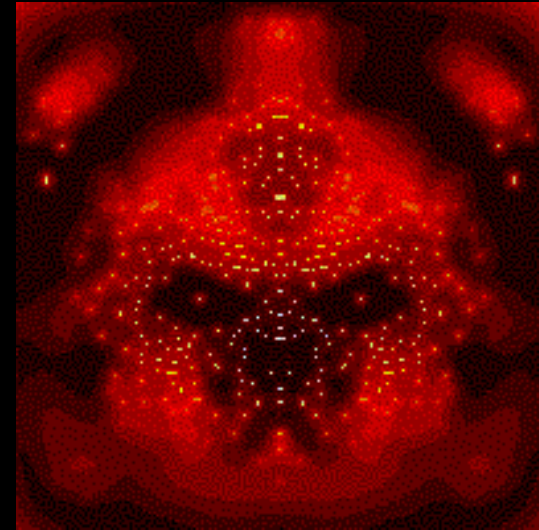
Demon Laplace'a

Symulacja daje nam położenia i pędy wszystkich cząstek...

...co realizuje laplace'owską wizję istoty,

„która w danym momencie znałaby wszystkie siły działające w przyrodzie i wzajemne położenia składających się na nią bytów...”

Pierre-Simon, Marquis de Laplace
(1749-1827)

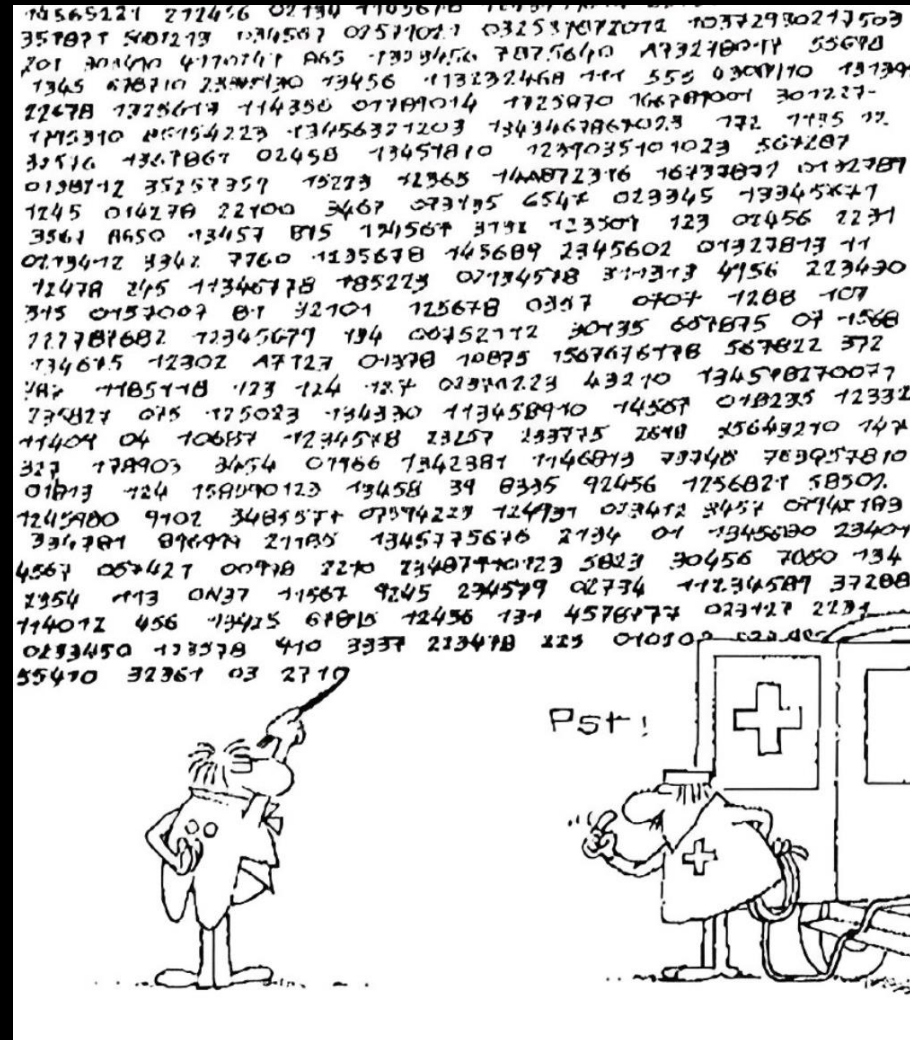


ale...

Czy naprawdę potrzebujemy tych wszystkich danych?



Nie!



Nie!

Zwykle zadowalamy się takimi wielkościami jak:

- energia,
- temperatura,
- ciśnienie,
- ciepło właściwe,
- współczynnik dyfuzji,
- współczynnik przewodnictwa cieplnego,

czyli własnościami makroskopowymi!



Kupując kefir nie musimy sprawdzać
położeń wszystkich atomów!

Od mikro do makro

Symulacja komputerowa



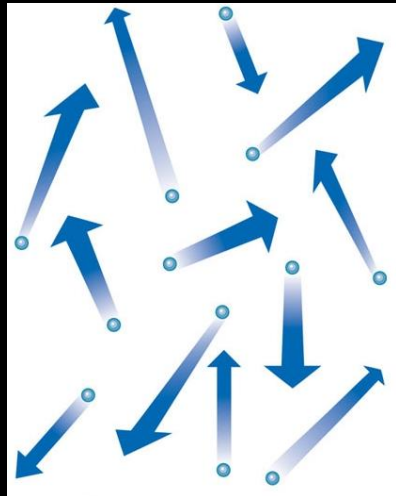
Informacja mikroskopowa
(położenia i prędkości)



Mechanika statystyczna

Własności makroskopowe
(ciśnienie, temperatura...)

(Bardzo) krótki kurs mechaniki statystycznej

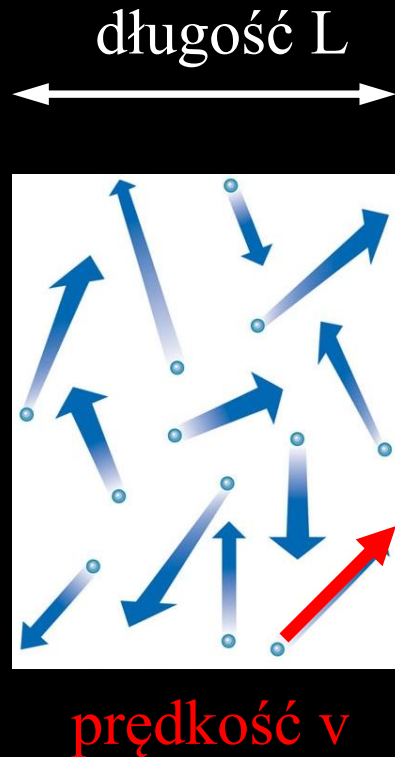


Mikrostan: położenia i pędy wszystkich cząsteczek w układzie.



Makrostan: własności makroskopowe układu (temperatura, ciśnienie, gęstość etc.).

Skale czasowe



System zmienia konfigurację w skali czasu

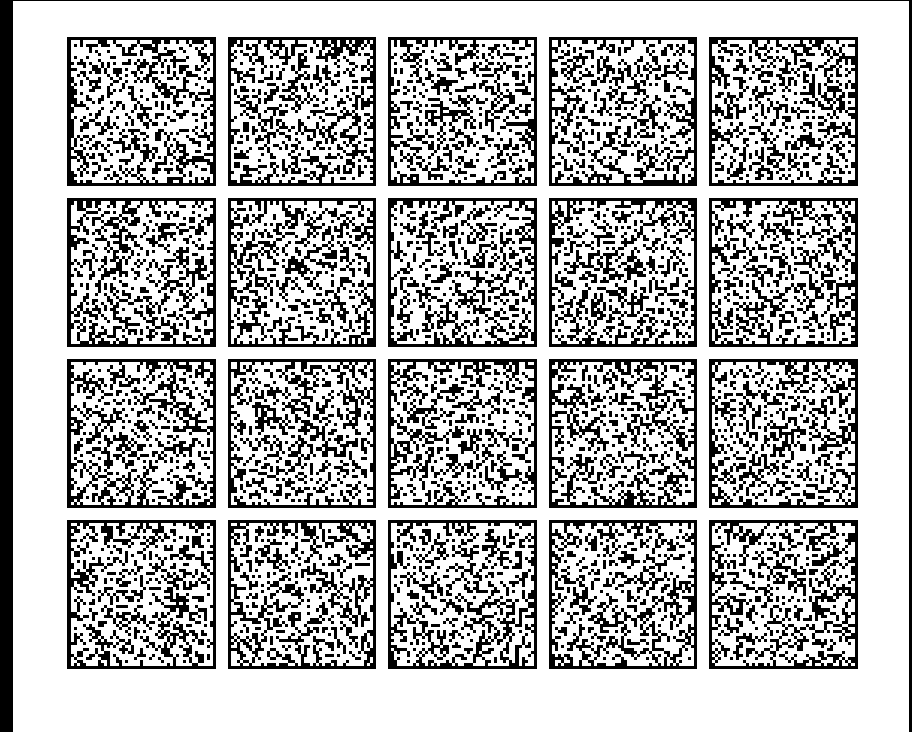
$$\tau \sim L / v$$

Dla $t \gg \tau$ obserwujemy uśredniony efekt milionów następujących po sobie mikrostanów, wyniki pomiarów makroskopowych są średnimi po mikrostanach.

Od mikro do makro (2)

Zespół

- Własności makro takie same
- Własności mikro - różne
- Każdy mikrostan występuje z pewnym prawdopodobieństwem (danym przez odpowiednią funkcję rozkładu – P)

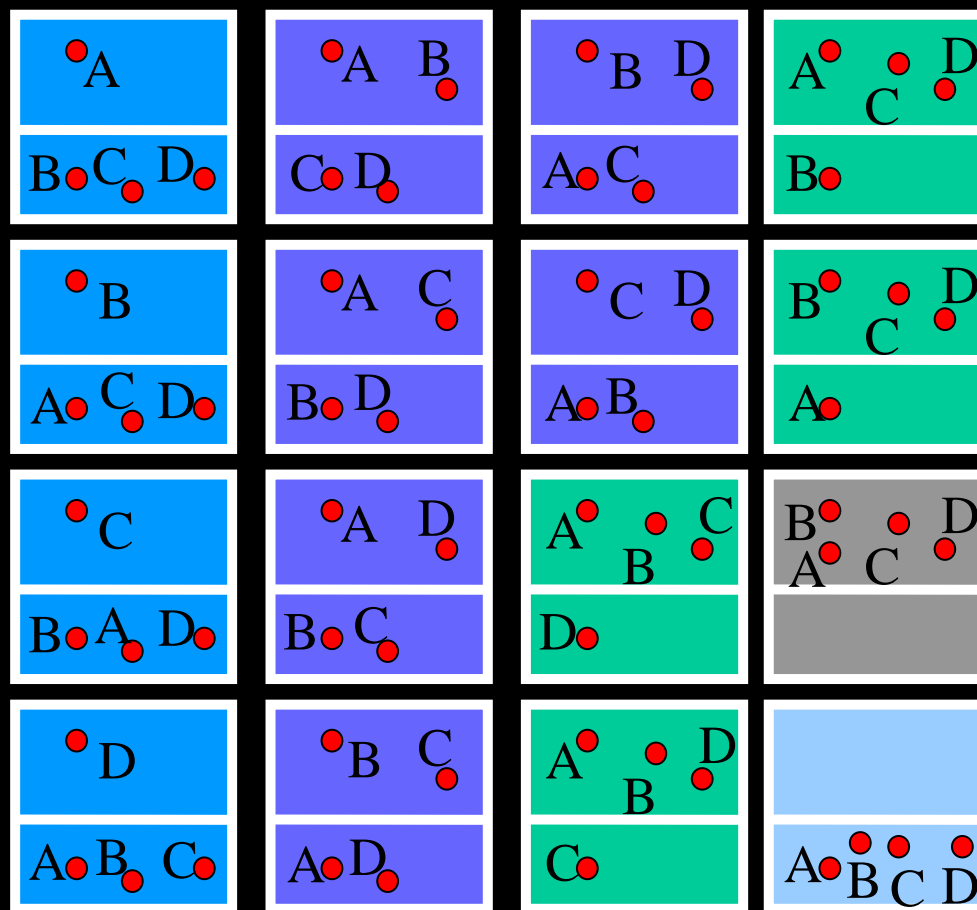


Średnia (po zespole) wielkości D:

$$\langle D \rangle = \sum_i P_i D_i$$

Przykład: cztery cząstki

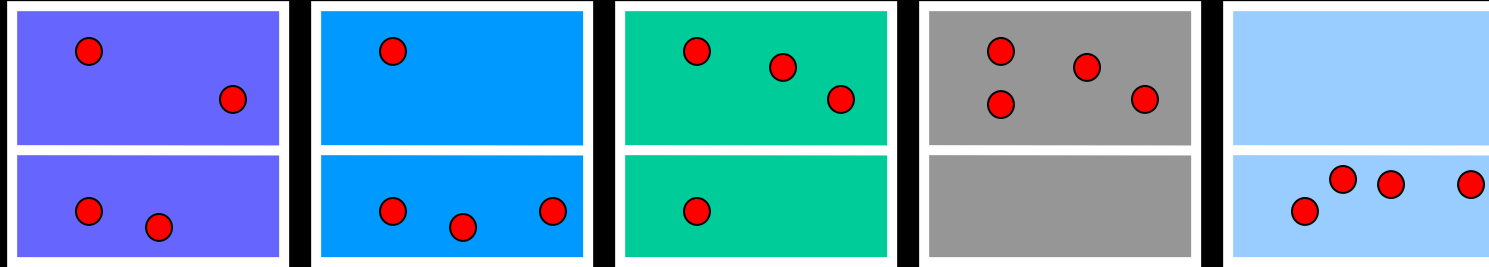
Cztery cząstki, każda może być na dole lub na górze



16 mikrostanów

5 makrostanów

Makrostany



6/16

4/16

4/16

1/16

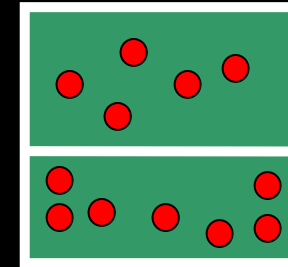
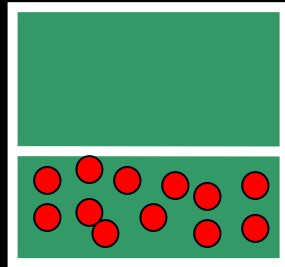
1/16



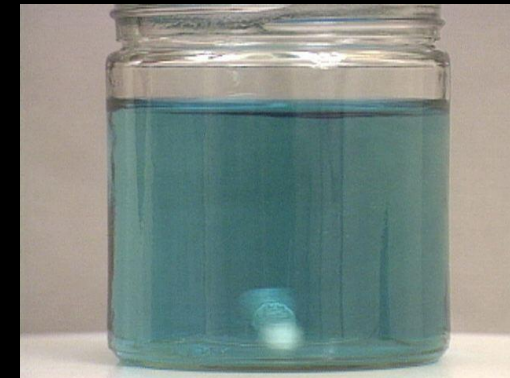
najbardziej prawdopodobny

W układzie makroskopowym (np. szklanka wody z $N = 10^{25}$ cząsteczek!) przeważająca liczba mikrostanów realizuje ustawienie niewiele różniące się od jednorodnego (50% / 50%). Ułamek ustawień skrajnych (0% / 100%) lub (100% / 0%) jest astronomicznie mały ($\sim 1/2^N$).

Nieodwracalność



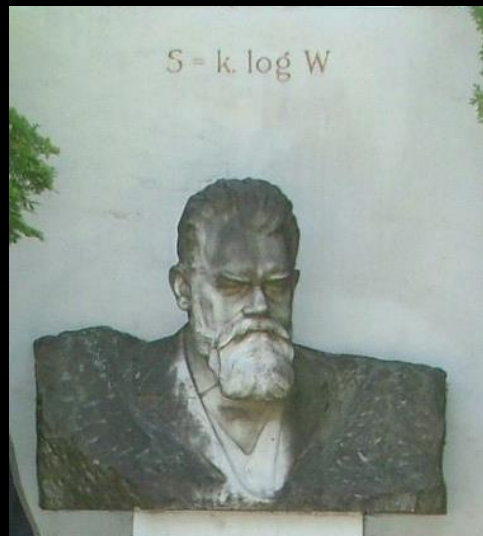
równowaga



Podstawowe założenie fizyki statystycznej

W układzie izolowanym w stanie równowagi wszystkie mikrostan są równie prawdopodobne.

Entropia

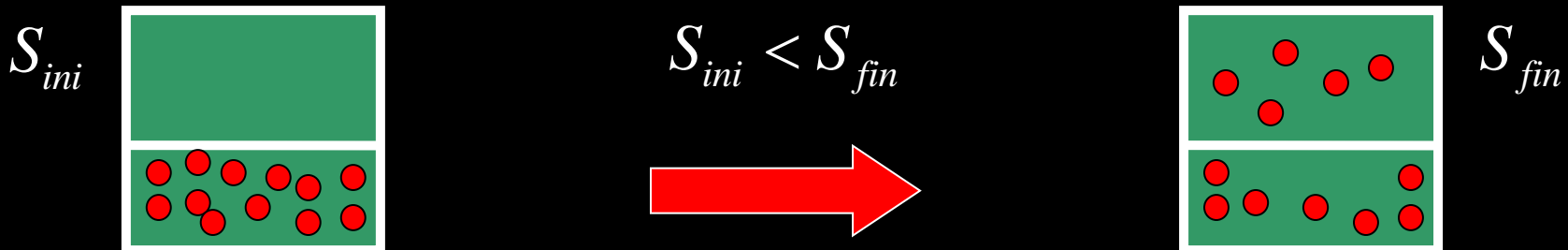
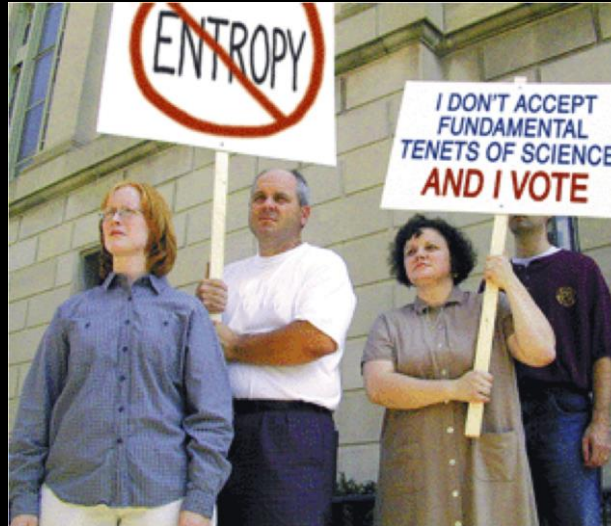


$$S = k \log \Omega$$

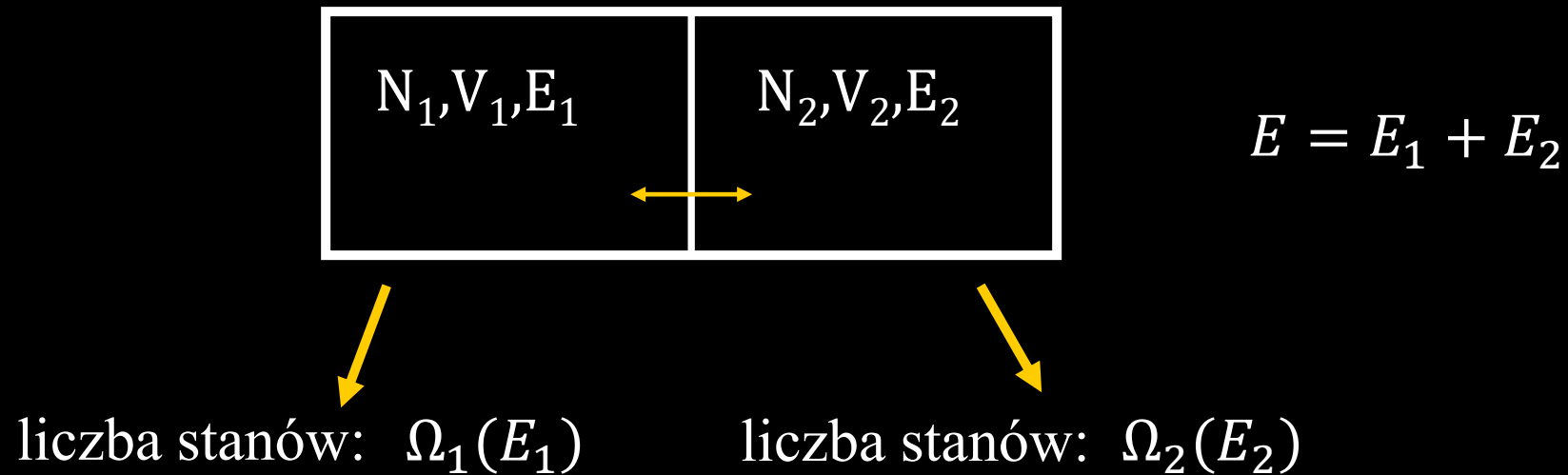
Ω – liczba mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi

Druga zasada

W układzie izolowanym spontaniczne procesy przebiegają tak, że liczba dozwolonych mikrostanów (a więc i entropia) wzrasta, osiągając maksimum w stanie równowagi.



Dwa układy wymieniające energię



całkowita liczba stanów:

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

$$S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

Maksymalizacja entropii

$$0 = \left(\frac{\partial S(E_1, E_2)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = \left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} + \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_1} \right)_{N_2, V_2}$$

w równowadze

$$\delta E_1 = -\delta E_2$$

$$\left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

Temperatura

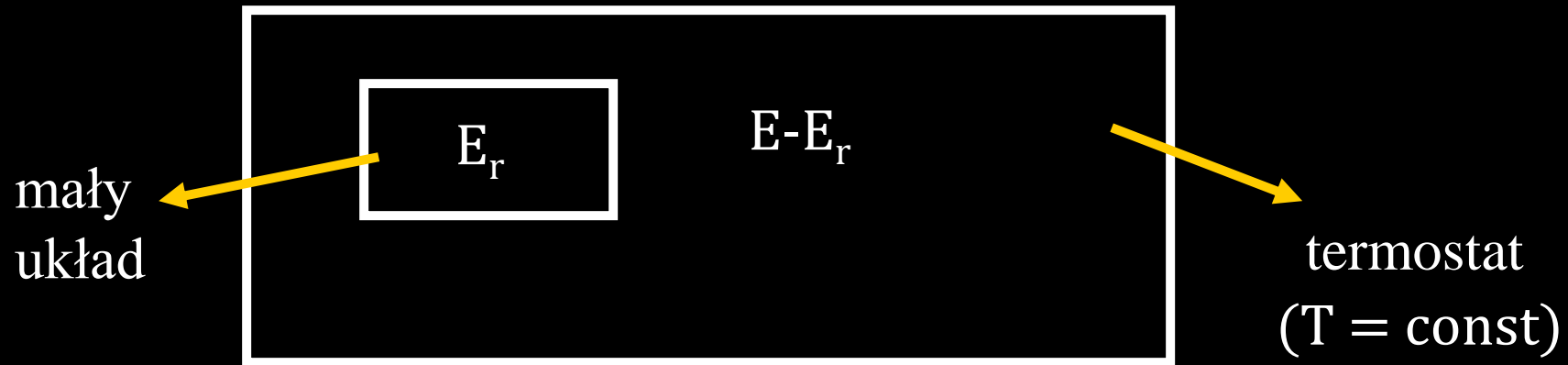
warunek równowagi termicznej:

$$\left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

“statystyczna” definicja temperatury:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V}$$

Kontakt z termostatem



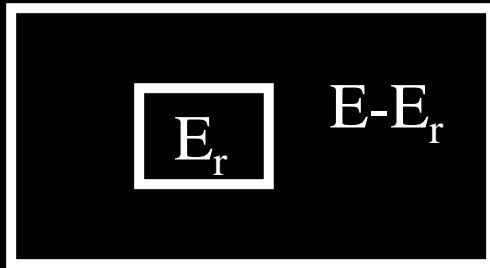
prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu małego układu o energii E_r :

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} \Omega_B(E - E_r)$$

stała normalizacyjna

liczba mikrostanów termostatu

Kontakt z termostatem (2)



Zakładając, że termostat jest o wiele większy niż układ:

$$\log \Omega_B(E - E_r) \approx \log \Omega_B(E) - E_r \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} + \dots$$

$$\log \Omega_B(E - E_r) \approx \log \Omega_B(E) - \frac{E_r}{kT}$$

$$S = k \log(\Omega(E))$$
$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\Omega_B(E - E_r) = \Omega_B(E) e^{-\frac{E_r}{kT}} \quad \Rightarrow \quad P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Rozkład Boltzmannna



$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \text{suma statystyczna}$$

jeżeli zbiór mikrostanów jest ciągły

$$Z = \int e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma$$

(całka statystyczna)

$$\Gamma = (\vec{p}^N, \vec{r}^N)$$


$$d\Gamma = \frac{dp^N dr^N}{h^{3N} N!}$$

Obliczanie średnich

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int A(\Gamma) e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma \quad Z = \int e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma$$

Ale:

$$E(\vec{p}^N, \vec{r}^N) = K(\vec{p}^N) + U(\vec{r}^N)$$


$$K(p^N) = \sum_i p_i^2 / 2m_i$$

Wkład kinetyczny do Z można wyciągnąć analitycznie:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp^N e^{-\beta \sum p_i^2 / 2m} \int dr^N e^{-\beta U(r^N)} = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \boxed{\frac{1}{N!} \int dr^N e^{-\beta U(r^N)}} = \frac{1}{\Lambda^{3N}} Q_N$$



całka konfiguracyjna

Średnie równowagowe wielkości zależnych tylko od położeń:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q_N N!} \int dr^N A(r^N) e^{-\beta U(r^N)}$$

długość termicznej fali de Broglie'a

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

Zasada ekwipartycji

$$\left\langle x_k \frac{\partial E}{\partial x_k} \right\rangle = k_B T \quad x_k - \text{dowolny stopień swobody}$$

$$\begin{aligned} \left\langle x_k \frac{\partial E}{\partial x_k} \right\rangle &= \frac{1}{Z} \int x_k \frac{\partial E}{\partial x_k} e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma = -\frac{1}{Z\beta} \int x_k \frac{\partial}{\partial x_k} e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma = \\ &= (\text{całkowanie przez części}) = \frac{1}{Z\beta} \int e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma = kT \end{aligned}$$

jeśli za x_k weźmiemy pęd (p_k):

$$\frac{\partial E}{\partial p_k} = \frac{p_k}{m}$$



$$\left\langle \frac{p_k^2}{m} \right\rangle = k_B T$$

Temperatura

Z zasady ekwipartycji:

$$\left\langle \frac{p_k^2}{m_k} \right\rangle = k_B T$$

sumując:

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

3 wymiary

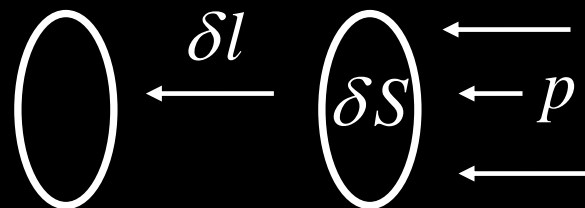
Chwilowa *temperatura kinetyczna*:

$$\mathcal{T} = \frac{2}{3Nk_B} K$$

$$T = \langle \mathcal{T} \rangle$$

Jest więcej „chwilowych temperatur” spełniających **ten** warunek!

Ciśnienie



$$\Delta E = -p \delta S \delta l = -p \delta V$$

$$(T = \text{const})$$

$$p = \left\langle - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} \right\rangle = - \frac{1}{Z} \int \frac{\partial E}{\partial V} e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma$$

$$p = \frac{1}{Z\beta} \frac{\partial}{\partial V} \int e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma = kT \frac{\partial}{\partial V} \log Z = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \log Z$$

$$F = -kT \log Z$$

(energia swobodna Helmholtza)

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Ciśnienie (2)

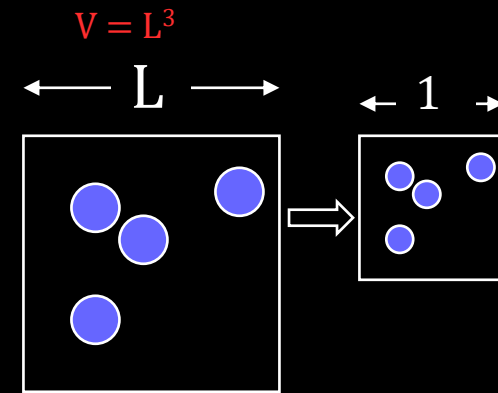
$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r^N)$$

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \log \left(\underbrace{\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m_i} dp^N}_{\text{całka po pędach nie zależy od objętości, więc znika przy różniczkowaniu logarytmu}} \frac{1}{N!} \int dr^N e^{-\beta U(r^N)} \right)$$

całka po pędach nie zależy od objętości,
więc znika przy różniczkowaniu logarytmu

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \log \left[\frac{1}{N!} \int dr^N e^{-\beta U(r^N)} \right]$$

przeskalujemy współrzędne tak, aby
objętość pojawiła się w potencjale



$$s_k \equiv r_k / L \quad \begin{matrix} r \in (0, L) \\ s \in (0, 1) \end{matrix} \quad U(r_1^x, r_1^y, \dots, r_N^z) = U(Ls_1^x, Ls_1^y, \dots, Ls_N^z)$$

a stąd:

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[\frac{\mathbf{V}^N}{N!} \int ds^{3N} e^{-\beta U((\mathbf{L}s)^{3N})} \right]$$

Ciśnienie (3)

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \log \left[\frac{V^N}{N!} \int ds^{3N} e^{-\beta U((Ls)^{3N})} \right]$$

Pochodna U po L jest związana z siłą:

$$\frac{\partial}{\partial L} U((sL)^{3N}) = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial(s_k L)}{\partial L} \frac{\partial U}{\partial(s_k L)} = -\frac{1}{L} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$$

ale


$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial V} = \frac{L}{3V} \frac{\partial}{\partial L}$$

co daje

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle}_{\text{wiriał}}$$

Chwilowe ciśnienie

$$\mathcal{P} = \frac{Nk\mathcal{T}}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$$

3 wymiary 

I znowu: $p = \langle \mathcal{P} \rangle$