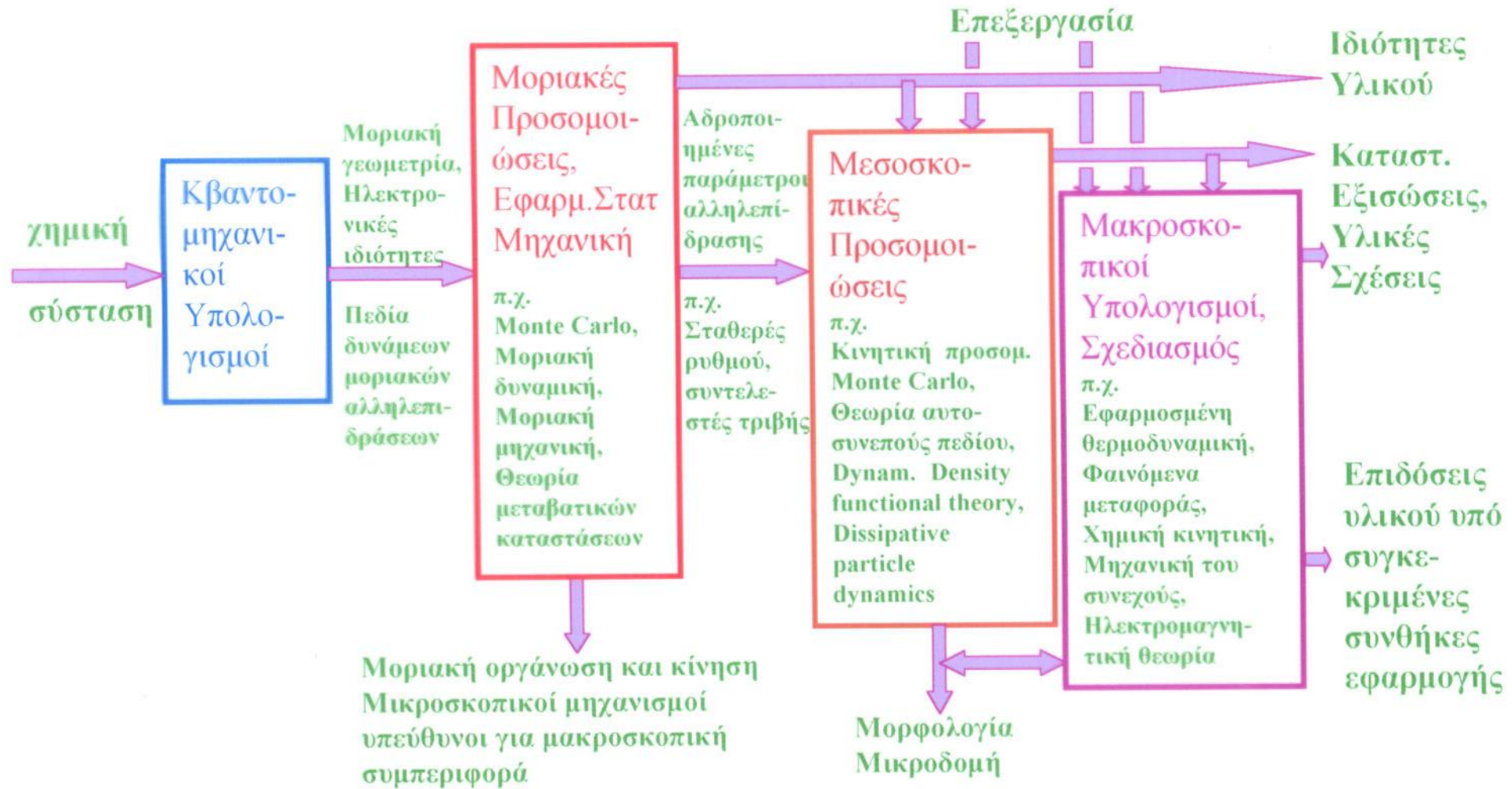


ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Οι υπολογισμοί κατευθύνουν και συμπληρώνουν πειραματικές προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων υλικών, διεργασιών και προϊόντων.

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΥΛΗ

I. Αρχές Στατιστικής Μηχανικής

Δυναμικές τροχιές στο χώρο φάσεων. Πυκνότητα πιθανότητας στατιστικού συνόλου. Εξίσωση Liouville. Αναντιστρεπτότητα και επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Στατιστικά σύνολα ισορροπίας: μικροκανονικό, κανονικό, ισόθερμο-ισοβαρές. Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Η πίεση (τάση) ως μέση τιμή στατιστικού συνόλου: θεώρημα virial. Το χημικό δυναμικό ως μέση τιμή στατιστικού συνόλου: θεώρημα Widom.

Μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο για ανοικτά συστήματα: διακυμάνσεις πυκνότητας, υπολογισμός ισοθέμων ρόφησης.

Συναρτήσεις κατανομής για το χαρακτηρισμό της δομής, σχέσεις τους με θερμοδυναμικές ιδιότητες και με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X ή νετρονίων.

II. Μοριακές προσομοιώσεις

Μοριακά ομοιώτυπα (μοντέλα), συναρτήσεις δυναμικού, περιοδικές οριακές συνθήκες. Υπολογισμός της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας.

Ολοκλήρωση Monte Carlo, δειγματοληψία Monte Carlo. Σύνδεση με θεωρία στοχαστικών ανελίξεων. Αλγόριθμος Metropolis στα κανονικό, ισόθερμο-ισοβαρές και μέγα κανονικό στατιστικό σύνολα. Μεροληψία στο εγχείρημα στοιχειωδών κινήσεων και αντίστοιχοι κανόνες αποδοχής.

Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Αλγόριθμοι για την ολοκλήρωση των δυναμικών εξισώσεων. Μοριακή δυναμική παρουσία ολονομικών περιορισμών υπαγορευομένων από τη μοριακή γεωμετρία. Μέθοδοι μοριακής δυναμικής σε στατιστικά σύνολα διάφορα του μικροκανονικού.

Ανάλυση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών και δυναμικών ιδιοτήτων. Συναρτήσεις χρονικής αυτοσυσχέτισης και σχέση τους με φασματοσκοπικές μετρήσεις. Υπολογισμός συντελεστών μεταφοράς (διαχυτότητας, θερμικής αγωγιμότητας, ιξώδους).

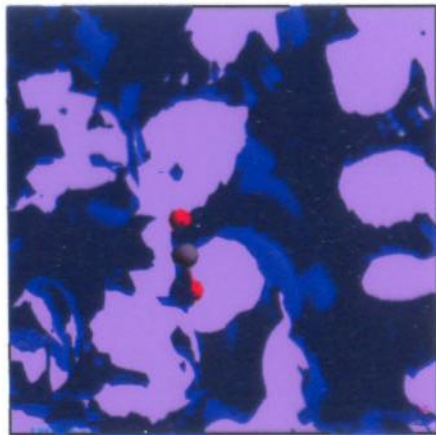
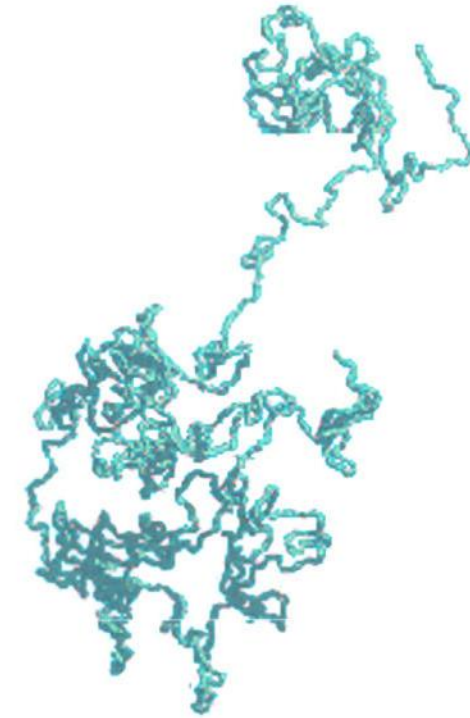
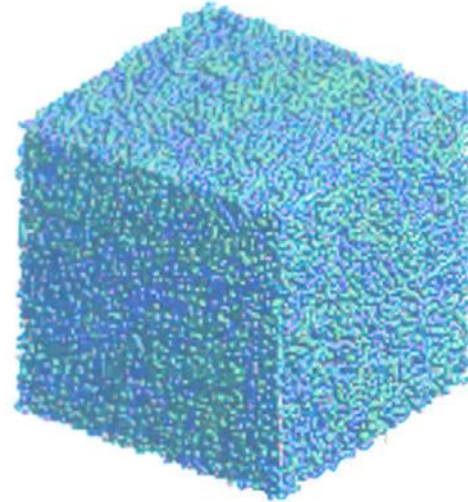
III. Τεχνικές για μεγάλες κλίμακες μηκών και χρόνων

Αδροποίηση (coarse-graining) και αναγωγή σε μοντέλα με λιγότερους βαθμούς ελευθερίας για τη μελέτη φαινομένων σε μεγάλες κλίμακες μήκους και χρόνου. Προβολή των εξισώσεων κίνησης πάνω σε λίγους, αργά μεταβαλλόμενους βαθμούς ελευθερίας. Στοιχεία θεωρίας κίνησης Brown. Αρχές των μεθόδων Brownian Dynamics, Dissipative Particle Dynamics.

Θεωρία μεταβατικών καταστάσεων για την εκτίμηση του ρυθμού σπανίων συμβάντων. Εξίσωση Kramers για τη σταθερά ρυθμού μετάβασης. Προσδιορισμός τροχιών μετάβασης και σταθερών ρυθμού σε συστήματα με πολλούς, συνεξυγμένους αργούς βαθμούς ελευθερίας. Κινητική προσομοίωση Monte Carlo.

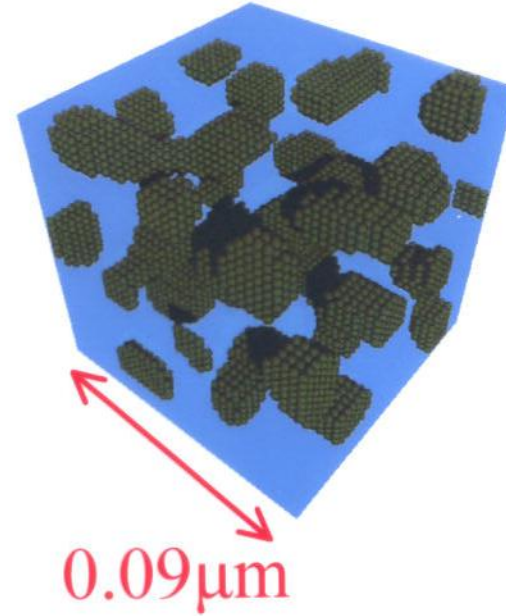
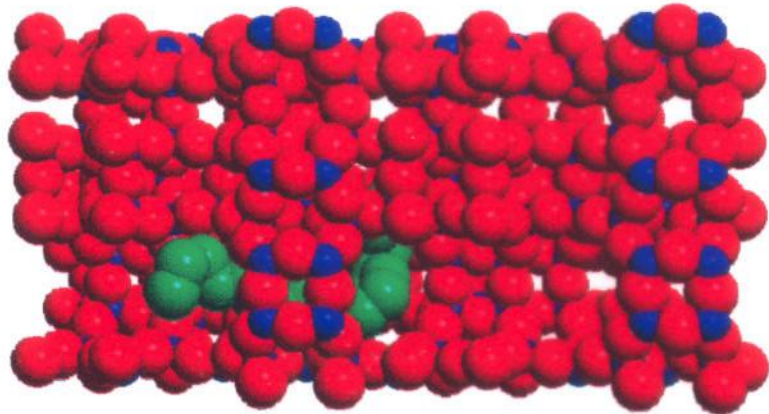
IV. Εφαρμογές (προς παρουσίαση από τους σπουδαστές μετά από μελέτη άρθρων ανασκόπησης και τρέχουσας βιβλιογραφίας)

- Αξιόπιστη προσομοίωση πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους
- Πρόρρηση ρεολογικών ιδιοτήτων πολυμερικών τμημάτων



- Μοριακή κατανόηση ιδιοτήτων διαπερατότητας πολυμερικών μεμβρανών

- Μέθοδοι θεωρίας πεδίου για την πρόβλεψη μορφολογίας και ιδιοτήτων συμπολυμερών και πολυμερών σε διεπιφάνειες.



- Υπολογισμός φαινομένων ρόφησης και διάχυσης σε ζεολίθους.

- Άμορφα στερεά: υαλώδης μετάπτωση, φαινόμενα χαλάρωσης, μηχανικές ιδιότητες. Απόκλιση ιδιοτήτων από αυτές του συνεχούς για υλικά που βρίσκονται σε λεπτό διαμερισμό.

Βοηθήματα: Σημειώσεις διδάσκοντος, “*Applied Molecular Theory for Chemical Engineers*” (θα διανεμηθεί).

D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press: New York, 2002.

M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press: Oxford, 1989.

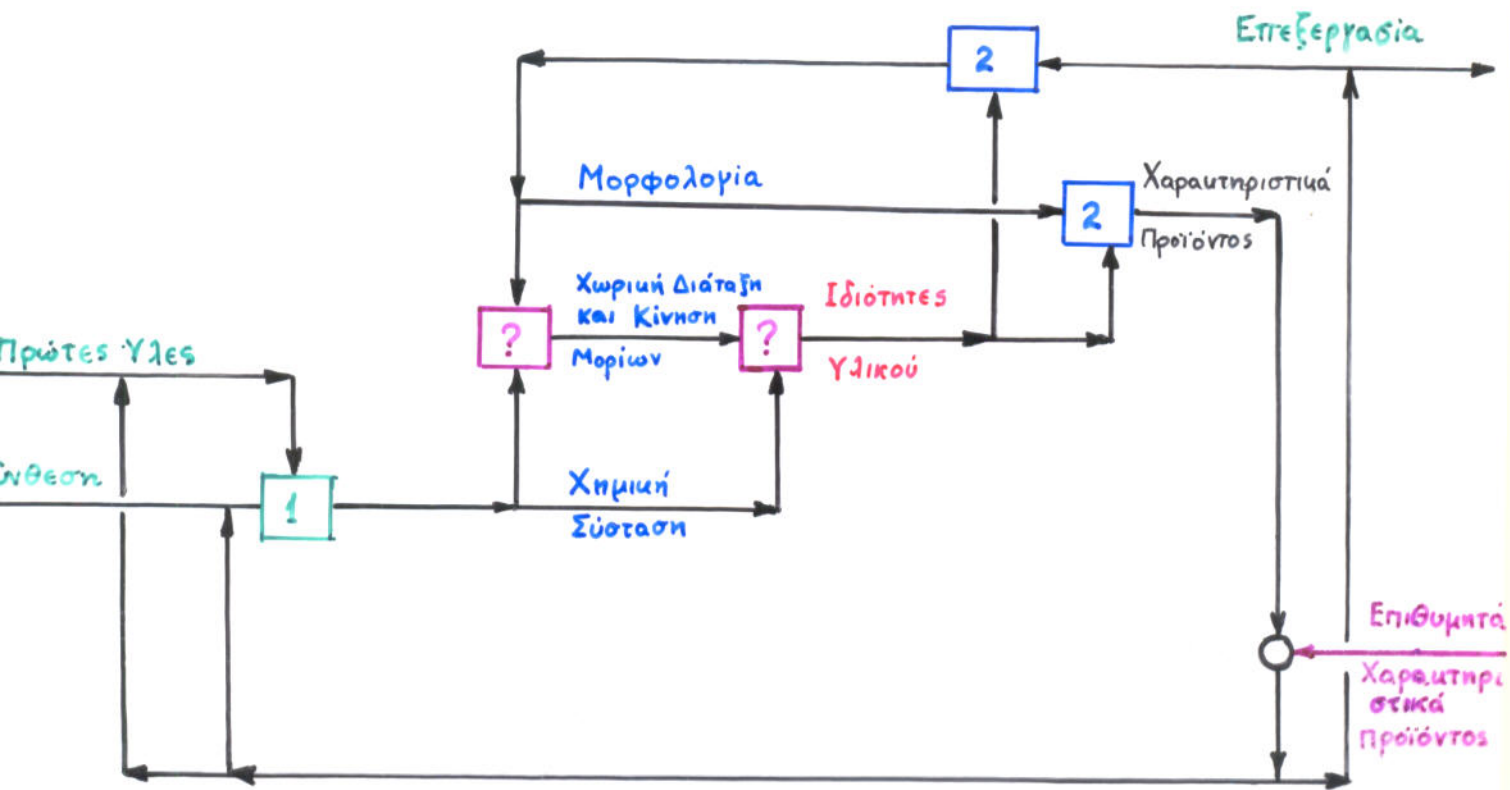
A.R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson-Prentice Hall: London, 2001.

P. Nielaba, M. Mareschal, G. Ciccotti, *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*, Springer: Berlin, 2002.

D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press: Oxford, 1987.

Βαθμολογία:	{	2 σειρές προβλημάτων προς αναλυτική επίλυση:	20%
		Θέμα προσομοίωσης σε υπολογιστή:	25%
		Προφορικές παρουσιάσεις εφαρμογών:	25%
		Τελική εξέταση:	30%

ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ



ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΓΝΩΣΗ

1. Οργανική Χημεία, Χημική Κινητική & Κατάλυση, Μηχανική χημ. αντιδράσεων
2. Τεχνικές Επιστήμες

Θερμοδυναμική

Φαινόμενα μεταφοράς ορμής, μάζας, ενέργειας

Χημική κινητική

Τεχνική μηχανική, Αντοχή υλικών, Ρεολογία

Θεωρία ηλεκτρομαγνητισμού και εφαρμογές

? Ικανότητα πρόβλεψης ιδιοτήτων υλικού από τη χημική σύσταση και τη μορφολογία.

ΔΟΜΗ

Χημική Σύσταση (κλίμακα Å)

- Φύση ατόμων και ομάδων που αποτελούν τις μαυρομοριακές αλυσίδες.
- Στερεοχημεία αλυσίδων (τακτικότητα).
- Αριθμός και τρόπος σύνδεσης διαφόρων τύπων μονομεριών τμημάτων (συμπολυμερή).
- Κατανομή μοριακών βερών
- Τοπολογία μαυρομορίων (γραμμιά, διαυλαδωμένα, αστεροειδή, πλέγματα)

Διάταξη Μαυρομορίων (κλίμακα ~ 100 Å)

- Προσανατολισμός και διαμόρφωση εύκαμπτων μαυρομορίων σε συνεχείς φάσεις και διεπιφάνειες.
- Διαπλοκές (entanglements) μεταξύ μαυρομοριακών αλυσίδων
- Μέγεθος, σχήμα, και χωρική διάταξη μικροπεριοχών σε συστήματα που διαχωρίζονται σε μικροφάσεις (π.χ. αδρομερή συμπολυμερή)

Μορφολογία (κλίμακα ~ 1 μm)

- αριθμός, μέγεθος, σχήμα, προσανατολισμός κρυστάλλων σε ημικρυσταλλικά πολυμερή
- Μέγεθος, σχήμα, χωρική διάταξη περιοχών σε συστήματα που περιέχουν πολλές φάσεις (π.χ. πολυμερικό κράμα, σύνθετα υλικά).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μηχανικές

- Μέτρα ελαστικότητας (storage, loss modulus)
- Ανθεκτικότητα (toughness)
- Αντοχή (strength)

Ρεολογικές

- Υλικές σχέσεις τάσης - παραμόρφωσης (constitutive relations)
- Ιξώδες
- Φάσμα χρόνων χαλαρώσεως (relaxation times)

Θερμοδυναμικές

- Καταστατική εξίσωση
- Διαλυτότητα
- Διαγράμματα φάσεων
- Θερμοχωρητικότητα

Ρόφησης- Διάχυσης

- Ισόθερμες ρόφησης μικρομορίων
- Συντελεστές διάχυσης μικρομορίων
- Πλαστικοποίηση

Διεπιφανειακές

- Επιφανειακή τάση
- Έργο συνάφειας
- Συντελεστής τριβής

Ηλεκτρομαγνητικές

- Διηλεκτρική σταθερά
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα.

? ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΧΕΣΕΩΝ ΔΟΜΗΣ - ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΑΜΕΣΗ ΜΕΤΡΗΣΗ

Σύνθεση/επεξεργασία μεγάλου αριθμού υλικών

Χαρακτηρισμός δομής

Μέτρηση ιδιοτήτων

Επιλογή υλικού με τις καλύτερες ιδιότητες

+ μέθοδος ασφαλής

- μέθοδος συνεπάγεται μεγάλες δαπάνες σε χρόνο και χρήμα.

ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ (Group Contribution Methods)

π.χ. van Krevelen, D.W. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation With Chemical Structure; 2nd Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1976.

Εκτίμηση ιδιότητας σαν αθροίσματος συνεισφορών προερχόμενων από τα δομικά συστατικά (άτομα, δεσμούς, χημικές ομάδες) που συναποτελούν το υλικό.

Τράπεζα δεδομένων σχηματίζεται από συσχέτιση των αποτελεσμάτων πειραματικών μετρήσεων για μεγάλο αριθμό υλικών.

- + Συσχετίσεις απλές, εύχρηστες. Παρέχουν ικανοποιητικές εκτιμήσεις σε πολλές περιπτώσεις.
- Συσχετίσεις βασίζονται σε δεδομένα που συχνά λήφθηκαν υπό στενές περιοχές συνθηκών. Χρήση τους εκτός αυτών των περιοχών είναι παρακινδυνευμένη.
- Συσχετίσεις λαμβάνουν υπ' όψη ορισμένα, αλλά όχι όλα τα χαρακτηριστικά δομής (π.χ. χημική σύσταση μονομερικών τμημάτων, αλλά όχι επακριβή διάταξη τους κατά μήκος αλυσίδων).
- Συσχετίσεις δεν παρέχουν πληροφορίες ως προς τα μικροσκοπικά αίτια που διαμορφώνουν τη μακροσκοπική συμπεριφορά των υλικών.

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ (MOLECULAR MODELING)



Πειραματικές μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της συνέπειας και ορθότητας των μεθοδολογιών του molecular modeling και των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή του σε υλικά συστήματα, σε όλα τα επίπεδα.

- Χ. Μέτρηση δυναμικών ιονισμού, XPS για έλεγχο υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής
- Φασματοσκοπία IR για έλεγχο δυνάμεων δεσμών
- Σιέδωση μοριακών ακτίνων για έλεγχο διαμοριακών δυναμικών αλληλεπίδρασης
- Περίθλαση ακτίνων Χ, νετρονίων, ηλεκτρονίων για έλεγχο μοριακής γεωμετρίας και διάταξης μορίων στο χώρο.
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία για έλεγχο μεγέθους και χωρικής διάταξης μικροφάσεων.
- Scanning Tunneling Microscopy, Atomic Force Microscopy για έλεγχο δομής επιφανειών.
- Φασματοσκοπία NMR για έλεγχο χημικής σύστασης και μοριακής κινητικότητας.
- Μετρήσεις μακροσκοπιών ιδιοτήτων υλικού.

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΘΕΩΡΙΕΣ

- Καταστρώνονται υπό κλειστή μορφή σαν συστήματα αλγεβρικών ή ολοκληρο-διαφορικών εξισώσεων, που επιδέχονται αναλυτική ή αριθμητική επίλυση.
- Συνήθως βασίζονται σε απλοποιητικές παραδοχές.

ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΕΙΣ

- Περιλαμβάνουν τη δημιουργία, με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, μιμροαταστάσεων που αντιπροσωπεύουν το υπό μελέτη υλικό σύστημα. ("Υπολογιστικά Πειράματα").
- Ικανές, κατ' αρχήν, να παράσχουν την ακριβή λύση του στατιστικο-μηχανικού προβλήματος υπολογισμού της μακροσκοπικής συμπεριφοράς για δεδομένο μοντέλο της μοριακής γεωμετρίας και των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. (Μέθοδοι αριθμητικής επίλυσης του στατιστικο-μηχανικού προβλήματος).
- Εφαρμογή τους σε υλικά είναι συνήθως πολύ απαιτητική σε χρόνο υπολογισμού.
- Συχνά επικαλούνται απλοποιητικές παραδοχές.

Το πρόβλημα πρόβλεψης των ιδιοτήτων υλικών από τη χημική δομή με χρήση μοριακών μοντέλων βρισκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο.

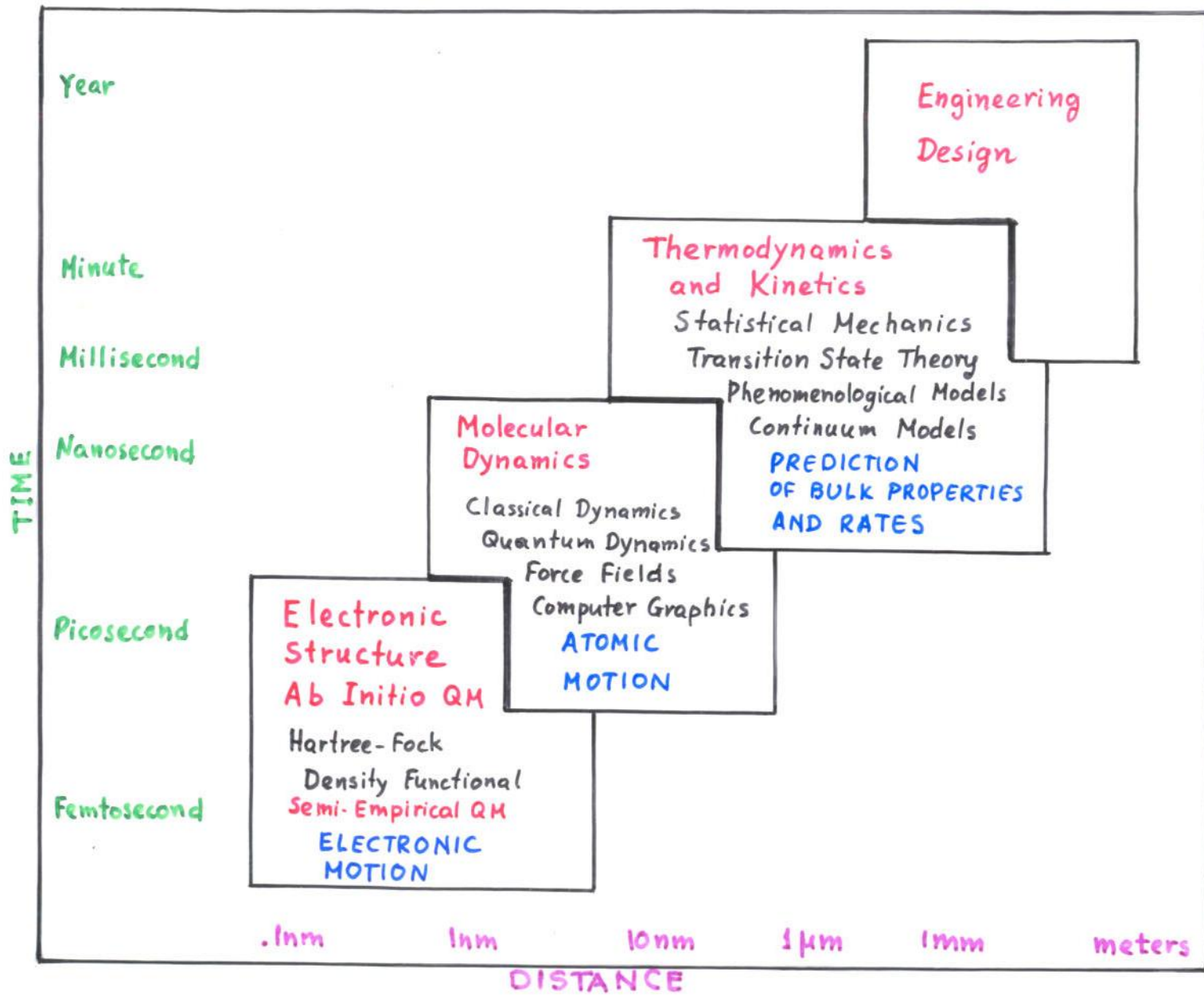
Ήδη υπάρχουν παραδείγματα τεχνολογιών εφαρμογών ^{συμμετρίας} μεγάλης πρακτικής σημασίας που αναπτύχθηκαν εν μέρει ή εξ ολοκλήρου ^{επιτυχών δυνατότητας με τα υπ. κόστος} χρησιμοποιώντας μοριακά μοντέλα.

Απαιτείται η ανάπτυξη μίας ιεραρχίας θεωρητικών και υπολογιστικών μεθόδων που να καλύπτουν το ευρύ φάσμα κλιμάκων μεγέθους και χρόνου που χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά των υλικών.

Μέθοδοι πρέπει να συνδυάζουν επιστημονική αυστηρότητα και λογικό υπολογιστικό κόστος.

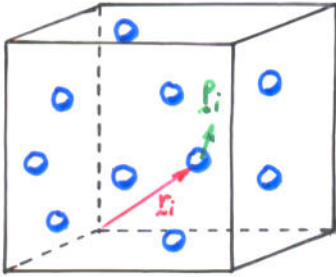
- Αξιοποίηση δυνατοτήτων σύγχρονων υπολογιστικών μέσων (pipeline supercomputers, massively parallel architectures).
- Δημιουργική εφαρμογή των αρχών της στατιστικής μηχανικής

Ανασκόπηση εφαρμογών: Deem, M.W. AICHE J. 1998, 44, 2569-2596.



1.1. ΑΠΟ ΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1.1.1. Τροχιές στο χώρο φάσεων



Υλικό σύστημα αποτελούμενο από
 N μόρια
που εφελίσσεται στο χρόνο συνεπεία
αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων.

Πλήρης περιγραφή της μικροσκοπικής κατάστασης του συστήματος:

Κβαντομηχανική: Συνάρτηση κύματος Ψ , εξαρτώμενη από τις θέσεις όλων των πυρήνων και ηλεκτρονίων που αποτελούν το σύστημα, και το χρόνο.

$\Psi^* \Psi$: πυκνότητα πιθανότητας

Κλασική Μηχανική (υποθέτοντας ότι αυτή περιγράφει ικανοποιητικά το σύστημα)

Γενικευμένες συντεταγμένες $(\underline{q}_1, \underline{q}_2, \dots, \underline{q}_N) \equiv \underline{q}^N$ σε χρόνο t .

(π.χ. Καρτεσιανές συντεταγμένες $(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) \equiv \underline{r}^N$ κέντρων μορίων
γιά μονατομικό αέριο)

Γενικευμένες ορμές $(\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots, \underline{p}_N) \equiv \underline{p}^N$ σε χρόνο t .

Χώρος Απεικονίσεων: Πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο
(configuration space) παίρνει τιμές το διάνυσμα γενικευμένων συντεταγμένων

$$\underline{q}^N \equiv (\underline{q}_1, \underline{q}_2, \dots, \underline{q}_N)$$

Χώρος Ορμών : Πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο
(momentum space) παίρνει τιμές το διάνυσμα γενικευμένων ορμών

$$\underline{p}^N \equiv (\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots, \underline{p}_N)$$

Χώρος Φάσεων (phase space)

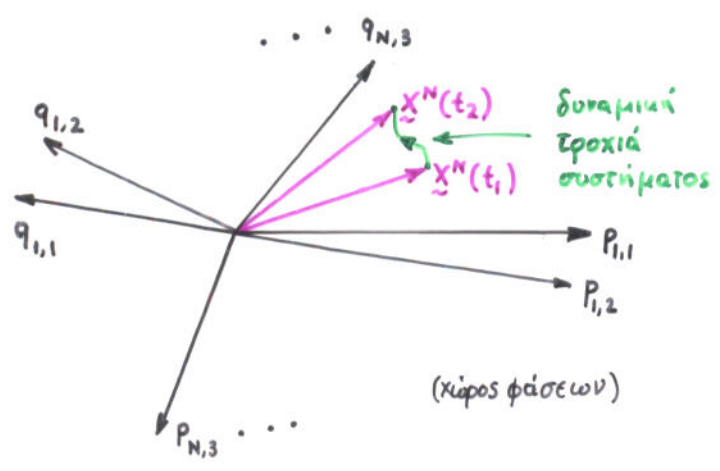
Πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο παίρνει τιμές το δάνυσμα

$$\underline{X}^N \equiv (\underline{p}^N, \underline{q}^N) \equiv (\underbrace{p_1, p_2, \dots, p_N}_{\text{γενικευμένες ορμές}}, \underbrace{q_1, q_2, \dots, q_N}_{\text{γενικευμένες συντεταγμένες}})$$

μικροσκοπικοί βαθμοί ελευθερίας

π.χ. Μονατομικό αέριο:

- Διάσταση χώρου απεικονίσεων: $3N$
- Διάσταση χώρου ορμών: $3N$
- Διάσταση χώρου φάσεων: $6N$



- Μικροσκοπική κατάσταση (μικροκατάσταση) συστήματος σε χρόνο t ορίζεται σαν ένα σημείο $\underline{X}^N(t)$ στο χώρο φάσεων.
- Αν είναι γνωστό το σημείο $\underline{X}^N(t)$ για συγκεκριμένο χρόνο t , καθώς και όλες οι αλληλεπιδράσεις στο σύστημα, τότε μπορεί να βρεθεί \underline{X}^N για οποιαδήποτε χρόνο (παραλθόν η μέλλον).
(ολοκλήρωση εξισώσεων κίνησης Newton).

Παρερχομένου του χρόνου t , το σημείο που αντιπροσωπεύει τη μικροκατάσταση του συστήματος στο χώρο φάσεων διαγράφει μία τροχιά.

(γραμμική διαστάσεως 1 σε χώρο διαστάσεως $6N$).

Μαθηματική περιγραφή των αλληλεπιδράσεων στο σύστημα δίνεται από τη **συνάρτηση δυναμικής ενέργειας** $\mathcal{V}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)$.

Η συνάρτηση \mathcal{V} μπορεί να ληφθεί, ματ' αρχήν, από επίλυση της εξίσωσης Schrödinger που δέσπει τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες που αποτελούν το σύστημα, για δεδομένες απεικονίσεις των πυρήνων $(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$. [Προσέγγιση Born-Oppenheimer - σύνδεση με κβαντομηχανική].

Χαμιλτονιανή Συνάρτηση (Hamiltonian) \mathcal{H} : Συνάρτηση που δίνει την ολική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει των μικροσκοπικών βαθμών ελευθερίας, και του χρόνου.

π.χ. γιά μονατομικό ελαστικό αέριο,

$$\mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{r}^N) = \sum_i \frac{\underline{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \quad (1.1.1)$$

Κινητική
Δυναμική
Ενέργεια
Ενέργεια

Εν γένει, Χαμιλτονιανή συνάρτηση θα θεωρηθεί της μορφής $\mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t)$

Χρονική εξέλιξη του συστήματος (σημείου \underline{X}^N) στο χώρο φάσεων περιγράφεται από τις εξισώσεις Hamilton

$$\dot{\underline{p}}_l \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{q}_l} \quad (l=1, 2, 3 \dots N) \quad (1.1.2)$$

$$\left(\text{πρβλ. 2ο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα: } \dot{\underline{p}}_l \equiv m_l \ddot{\underline{r}}_l = \underline{F}_l = - \nabla_{\underline{r}_l} \mathcal{V}^{(1..1)} = - \nabla_{\underline{r}_l} \mathcal{H} \equiv - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{r}_l} \right)$$

$$\dot{\underline{q}}_l \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{p}_l} \quad (l=1, 2, \dots, N) \quad (1.1.3)$$

$$\left(\text{πρβλ. σχέση ταχύτητας-ορμής: } \dot{\underline{r}}_l = \frac{\underline{p}_l}{m_l} = \nabla_{\underline{p}_l} \left(\frac{\underline{p}_l^2}{2m_l} \right) \stackrel{(1..1)}{=} \nabla_{\underline{p}_l} \mathcal{H} \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{p}_l} \right)$$

Αν η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται άμεσα από το χρόνο (δηλ. εξαρτάται από το χρόνο μόνο μέσω της εξάρτησής της από τα \underline{p}^N και \underline{q}^N), τότε η τιμή της διατηρείται σταθερή, και το σύστημα αποκαλείται διατηρητικό (conservative):

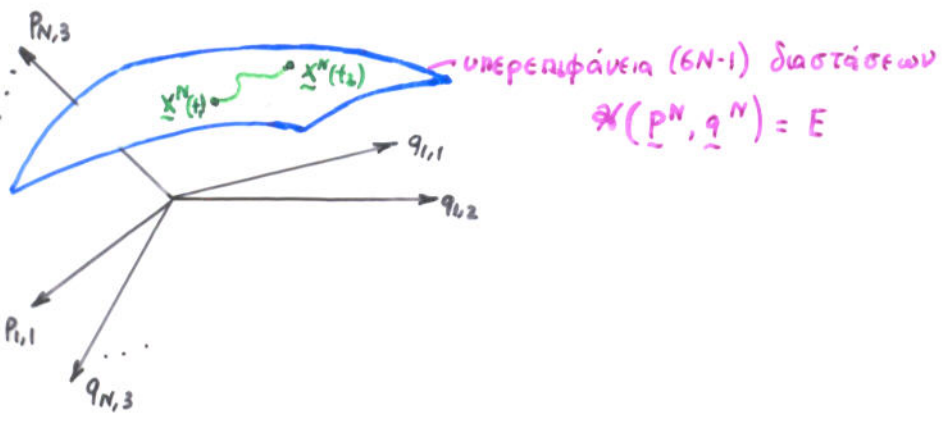
$$\mathcal{H}(\underline{x}^N) \equiv \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) = E, \text{ σταθερά της κινήσεως.} \quad (1.1.4)$$

(β). Goldstein, W. Classical Mechanics, 2nd Ed., Addison-Wesley, 1980)

• Η Χαμιλτονιανή δυναμική είναι αντιστρεπτή ως προς το χρόνο (time-reversible):

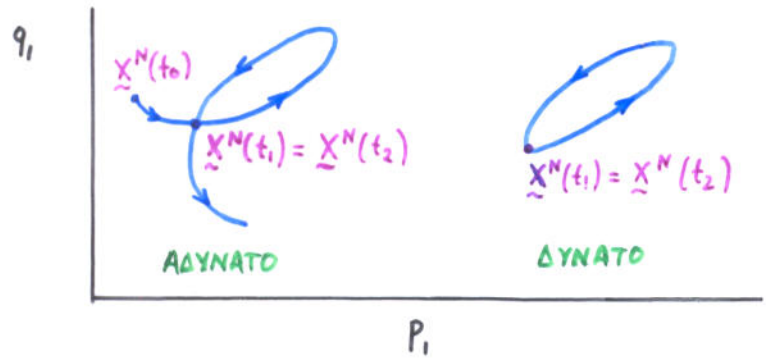
$$\begin{aligned} \underline{\tilde{x}}^N(t_1) &\xrightarrow[(1.1.3)]{(1.1.2)} \underline{\tilde{x}}^N(t_2) \\ \underline{\tilde{x}}^N(t_1) &\xleftarrow[(1.1.3)]{(1.1.2)} \underline{\tilde{x}}^N(t_2) \end{aligned} \quad (t_1 < t_2)$$

• Σύμφωνα με την εξίσωση (1.1.4), το παραστατικό σημείο \underline{x}^N ενός συστήματος που εξελίσσεται στο χρόνο υπό την επίδραση δυνάμεων μεταξύ των συστατικών του μορίων μόνο (αλλά όχι δυνάμεων με το περιβάλλον: "απομονωμένο" σύστημα) κείται πάντα πάνω σε μία υπερεπιφάνεια διαστάσεως $(6N-1)$ στο χώρο φάσεων. Υπερεπιφάνεια ενέργειας χαρακτηριζόμενη από τιμή ενέργειας E .



Παρατηρήσεις

- a. Αν $\underline{X}_A^N(t)$ και $\underline{X}_B^N(t)$ τα παραστατικά σημεία δύο διατηρητικών συστημάτων που χαρακτηρίζονται από την ίδια Χαμιλτονιανή συνάρτηση, και σε χρόνο t_1 ισχύει $\underline{X}_A^N(t_1) \neq \underline{X}_B^N(t_1)$, τότε οι τροχιές των συστημάτων A και B στο χώρο φάσεων δεν διασταυρώνονται ποτέ (δε κανένα μέλλοντα ή παρελθόντα χρόνο).
- b. Η τροχιά που διαγράφεται από ένα διατηρητικό σύστημα στο χώρο φάσεων παρερχομένου του χρόνου δεν τέμνει ποτέ τον εαυτό της. Κατ' ανάμνη, λοιπόν, μιά τέτοια δυναμική τροχιά έχει τοπολογία κλειστά βρόχου.



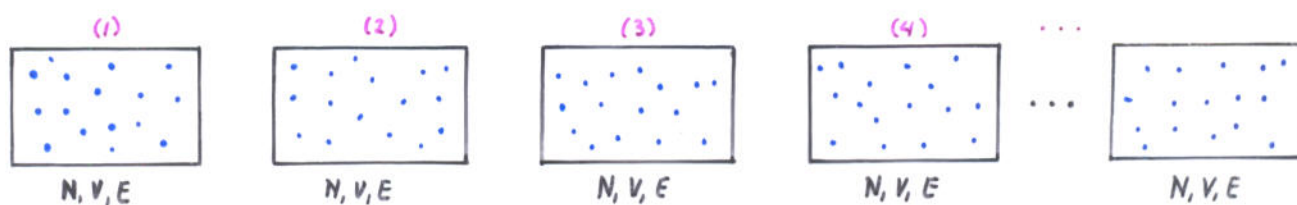
[Απόδ: Εστω ότι η δυναμική τροχιά τέμνει τον εαυτό της. Αυτό σημαίνει πως υπάρχουν δύο διαφορετικοί χρόνοι $t_2 > t_1$, για τους οποίους $\underline{X}^N(t_2) = \underline{X}^N(t_1)$. Επίσης, ότι μπορεί να προσδιοριστεί πάνω στην τροχιά ένα σημείο $\underline{X}^N(t_0)$, $t_0 < t_1$, $t_1 - t_0 < t_2 - t_1$, έτσι ώστε το $\underline{X}^N(t_0)$ δεν βρίσκεται πάνω στο τμήμα τροχιάς που διαγράφει το σύστημα μεταξύ χρόνων t_1 και t_2 . Κάτι τέτοιο, όμως, είναι άτοπο. Γιατί, αν ξεκινήσουμε από το σημείο $\underline{X}^N(t_1)$ και ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις κινήσεως προς τα πίσω επί χρονικό διάστημα $t_1 - t_0$, θα βρεθούμε αναγκαστικά στο σημείο $\underline{X}^N(t_0)$. Αν όμως ξεκινήσουμε από το ίδιο σημείο $\underline{X}^N(t_2)$ και ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις κινήσεως προς τα πίσω επί το ίδιο χρονικό διάστημα $t_1 - t_0$, θα βρεθούμε σε ένα σημείο πάνω στον βρόχο της τροχιάς μεταξύ t_1 και t_2 , που, κατά την υπόθεσή μας, δεν μπορεί να συμπίπτει με το $\underline{X}^N(t_0)$].

1.1.2. Στατιστικά Σύνολα (ensembles)

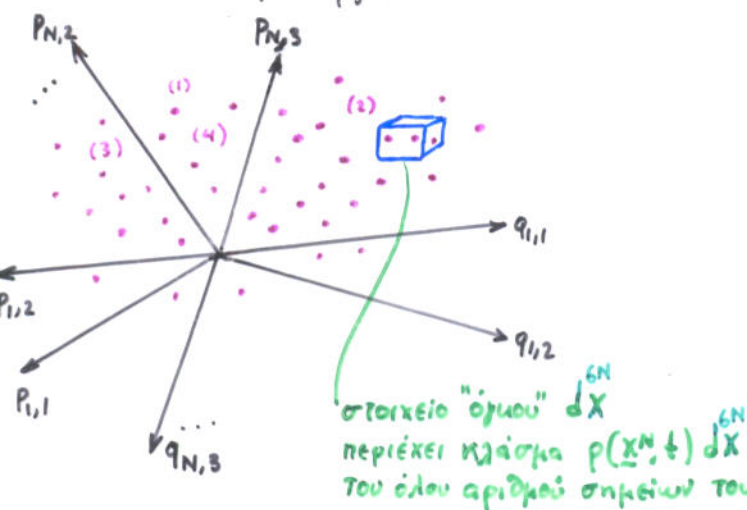
Όταν αναφερόμαστε σε ένα υλικό σύστημα υπό συγκεκριμένους μακροσκοπικούς περιορισμούς, αναφερόμαστε όχι σε μία συγκεκριμένη μικροατάσταση, αλλά σε ένα τεράστιο αριθμό μικροαταστάσεων που είναι συμβατές με τους περιορισμούς.

Στατιστικό σύνολο (ensemble) - J. W. Gibbs:

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



π.χ. Σύνολο ίσων ποσοτήτων αερίου N περιεχομένου σε δοχεία του ίδιου όγκου V και χαρακτηριζόμενων από την ίδια ολική ενέργεια.



Γεωμετρική σημασία ensemble

Σύνολο μεγάλου αριθμού σημείων $\underline{X}^N \equiv (\underline{p}^N, \underline{q}^N)$ στο χώρο φάσεων ενός υλικού συστήματος, θεωρούμενων σε κάποια χρονική στιγμή t .

Σε κάθε χρονική στιγμή t το ensemble μπορεί να περιγραφεί από μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\underline{X}^N, t)$ στο χώρο φάσεων.

$$\begin{aligned} \rho(\underline{X}^N, t) dX &\equiv \rho(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t) d^3N p d^3N q \equiv \rho(p_{1,1}, \dots, p_{N,1}; q_{1,1}, \dots, q_{N,1}) d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N = \\ &\equiv \rho(p_{1,1}, p_{1,2}, p_{1,3}, \dots, p_{N,1}, p_{N,2}, p_{N,3}, q_{1,1}, q_{1,2}, q_{1,3}, \dots, q_{N,1}, q_{N,2}, q_{N,3}) dp_{1,1} \dots dq_{N,3} = \\ &= \text{πιθανότητα ένα από τα σημεία του ensemble να βρίσκεται σε στοιχείο όγκου μεταξύ } \underline{X}^N \text{ και } \underline{X}^N + d\underline{X}^N \text{ κατά χρόνο } t. \end{aligned}$$

Η $\rho(\underline{x}^N, t)$ ορίζει μία πολυδιάστατη συνεχή κατανομή πιθανοτήτων στο χώρο φάσεων.

Συνθήκη κανονικοποίησης ρ :

$$\int_{\Gamma} \rho(\underline{x}^N, t) d\underline{x} = \int_{\Gamma} \rho(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t) d\underline{p} d\underline{q} = 1 \quad (1.1.5)$$

↙ ολοκλήρωμα πάνω σε όλο το χώρο φάσεων

Πιθανότητα να βρούμε ένα σημείο του ensemble μέσα σε μία πεπερασμένη περιοχή R του χώρου φάσεων:

$$\int_R \rho(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t) d\underline{p} d\underline{q} = P(R, t) \quad (1.1.6)$$

Η συνάρτηση ρ έχει διαστάσεις!

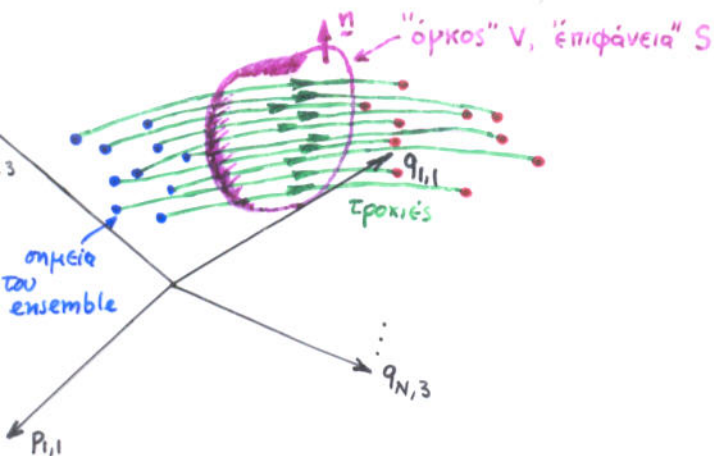
π.χ. Για αέριο αποτελούμενο από N μόρια,

$$\text{Διαστ. } \rho = (\text{Μήκος} \cdot \text{Ορμή})^{-3N} = (\text{J s})^{-3N}$$

1.1.3. Η πυκνότητα πιθανότητας ρ σαν ένα ασυμπίεστο ρευστό στο χώρο φάσεων. Εξίσωση Liouville.

Παρερχομένου του χρόνου, το σημείος σημείων που συνιστούν ένα ensemble κινείται μέσα στο χώρο φάσεων. Κάθε σημείο διαγράφει μία τροχιά. Η κίνηση αυτή μπορεί να παρομοιαστεί με τη ροή ενός ρευστού στον τρισδιάστατο χώρο, όπου κάθε υλικό σημείο του ρευστού διαγράφει μία τροχιά.

Γεννάται το ερώτημα, πώς εξελίσσεται η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\underline{x}^N, t)$ του ensemble με το χρόνο; Μπορεί να εφευρεθεί μία εξίσωση διατήρησης για την $\rho(\underline{x}^N, t)$ κατά τον ίδιο τρόπο όπως η εξίσωση συνέχειας στη ρευστομηχανική.



Έστω V = κλειστό χωρίο στο χώρο φάσεων, περιελκόμενο από την $(6N-1)$ -διάστατη "επιφάνεια" S .
 Έστω $\underline{n}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)$ το διάνυσμα που άγεται κάθετα προς την επιφάνεια στο σημείο της $(\underline{p}^N, \underline{q}^N)$.

Τα συστήματα (παραστασιακά σημεία) του ensemble δεν δημιουργούνται, ούτε καταστρέφονται.

Αριθμός σημείων που εξέρχονται από χωρίο - αριθμός σημείων που εισέρχονται σε χωρίο ανά μονάδα χρόνου = Ρυθμός ελάττωσης του αριθμού σημείων μέσα στο χωρίο.

$$\oint_S dS \underline{n} \cdot \underline{\dot{x}}^N \rho(\underline{x}^N, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho(\underline{x}^N, t) d^{6N}x$$

Χρησιμοποιώντας το θεώρημα αποκλίσεως για μετατροπή του επιφανειακού ολοκληρώματος σε ολοκλήρωμα όγκου στο χώρο $6N$ διαστάσεων, και εισάγοντας τον τελεστή κλίσεως

$$\underline{\nabla}_{\underline{x}^N} \equiv \frac{\partial}{\partial \underline{x}^N} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_N}; \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_N} \right)$$

μπορούμε να γράψουμε:

$$\int_V \left[\underline{\nabla}_{\underline{x}^N} \cdot (\rho(\underline{x}^N, t) \underline{\dot{x}}^N) + \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{x}^N, t) \right] d^{6N}x = 0$$

Μιά και το V είναι ένα οποιοδήποτε χωρίο, η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση πρέπει να είναι 0 σε όλα τα σημεία του χώρου φάσεων:

$$\begin{aligned} - \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \underline{\nabla}_{\underline{x}^N} \cdot (\rho \underline{\dot{x}}^N) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot (\dot{q}_i \rho) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^N \rho \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

{ πρβλ. ρευστομηχανική: $\underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ }

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της (1.1.7) μπορεί ν' απλοποιηθεί, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Hamilton (1.1.2) και (1.1.3):

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i = \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = 0$$

Η τελευταία συνθήκη μπορεί επίσης να γραφεί σαν $\nabla_{\underline{x}^N} \cdot \dot{\underline{x}}^N = 0$ (1.1.8)

και είναι εντελώς ανάλογη με τη συνθήκη ασυμπίεστου ρευστού, $\nabla \cdot \underline{v} = 0$, της ρευστομηχανικής. Η εξίσωση (1.1.8) μας πληροφορεί πως, σαν συνέπεια των εξισώσεων Hamilton, το σμήνος σημείων που συνιστούν το ensemble κινείται μέσα στο χώρο φάσεων σαν ασυμπίεστο ρευστό.

Συνδυάζοντας (1.1.7) και (1.1.8) παίρνουμε

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \dot{\underline{x}}^N \cdot \nabla_{\underline{x}^N} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.1.9)$$

Χρησιμοποιώντας, περαιτέρω, τις εξισώσεις Hamilton μέσα στην (1.1.9) παίρνουμε

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \rho = 0 \quad (1.1.10)$$

που συχνά γράφεται υπό τη μορφή

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \hat{\mathcal{H}} \rho = 0 \quad (1.1.11)$$

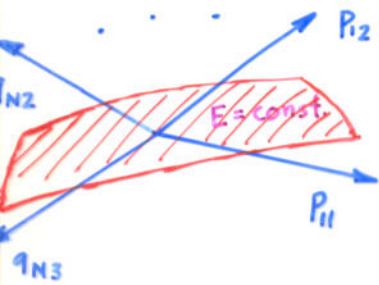
όπου $\hat{\mathcal{H}} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$, τελεστής Poisson bracket (1.1.12)

Η εξίσωση (1.1.9) ή (1.1.10) είναι γνωστή σαν εξίσωση Liouville.

Παρέχει μία μαθηματική περιγραφή της εξέλιξης στο χρόνο ενός δυναμικού συστήματος που υπακούει στην κλασική μηχανική. Η περιγραφή αυτή είναι πλήρως αντιστρέψιμη ως προς τον χρόνο. (Μεταβολή της φοράς κατά την οποία μετρείται ο χρόνος αλλάζει το πρόσημο των \dot{t} , \dot{p}_i , αλλ' αφήνει την εξίσωση αμετάβλητη).

1.1.3. Εργοδικότητα και Αναμίξη στο Χώρο Φάσεων

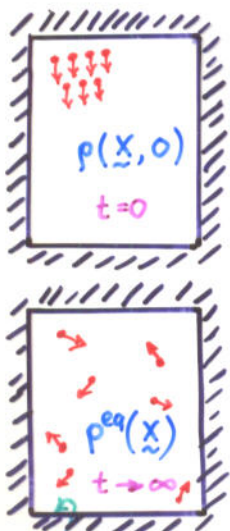
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ: Ensemble παραστατικών σημείων ενός διατηρητικού συστήματος N σωματιδίων με Χαμιλτονιανή $\mathcal{H}(\underline{p}, \underline{q})$. Όλα τα σημεία του ensemble έχουν την ίδια ολική ενέργεια E .



Το ensemble βρίσκεται σε μια υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας E . (Υπερεπιφάνεια διαστάσεων $(6N-1)$, που ορίζεται από τον περιορισμό $\mathcal{H}(\underline{x}) = E$).
 [Το ensemble δεν είναι κατ' ανάγκη στατιστικό σύνολο ισορροπίας]

"Εμβαδό" της E -υπερεπιφάνειας:
$$\Sigma(E) = \int_{E\text{-υπερεπιφάνεια}} d^{6N-1} X$$

ΕΜΠΕΙΡΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ: Ένα απομονωμένο σύστημα, με αυθαίρετες αρχικές συνθήκες, εφελίσσεται προς μία κατάσταση ισορροπίας, στην οποία οι μακροσκοπικές ιδιότητες δεν εφαρτώνται από το χρόνο.



ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ: Το ensemble παραστατικών σημείων που παριστάνει το σύστημα υπό τις αρχικές του συνθήκες θα εφελισθεί συν τω χρόνω έτσι ώστε η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\underline{x}, t)$ να τείνει προς μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ισορροπίας, $\rho^{eq}(\underline{x})$. Η συνάρτηση $\rho^{eq}(\underline{x})$ αποτελεί μία στάσιμη λύση της εξίσωσης Liouville, και θα χαρακτηρίσει ένα στατιστικό σύνολο ισορροπίας

τέλεια ελαστικές
 κρούσεις μορίων-τοιχωμάτων

ΕΡΩΤΗΜΑΤΑ

- Τι προκαλεί την προσέγγιση σε ισορροπία (decay to equilibrium), μολονότι οι εξισώσεις που περιγράφουν την εξέλιξη του συστήματος (εξισώσεις Hamilton, εξίσωση Liouville) είναι αντιστρεπτές ως προς χρόνο;
- Ποιές συνθήκες πρέπει να ικανοποιεί το σύστημα, ώστε να παρατηρείται προσέγγιση σε ισορροπία; ($\rho(\underline{x}, t) \rightarrow \rho^{eq}(\underline{x})$)

ΟΡΙΣΜΟΙ

Έστω $f(\underline{x})$ = μία ολοκληρώσιμη συνάρτηση του παραστατικού σημείου \underline{x} πάνω στην E -υπερ επιφάνεια ενός συστήματος.

Ορίσουμε τις:

Μέση τιμή φάσεων (phase average) της f

$$\langle f \rangle_{\Sigma} \equiv \frac{\int_{E\text{-υπερπ.}} f(\underline{x}) d^{6N-1} \underline{x}}{\int_{E\text{-υπερπ.}} d^{6N-1} \underline{x}} = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{E\text{-υπερπ.}} f(\underline{x}) d^{6N-1} \underline{x} \quad (1.1.14)$$

[πάω σ' όλα τα σημεία της E -υπερ επιφάνειας]

Μέση τιμή χρόνου (time average) της f

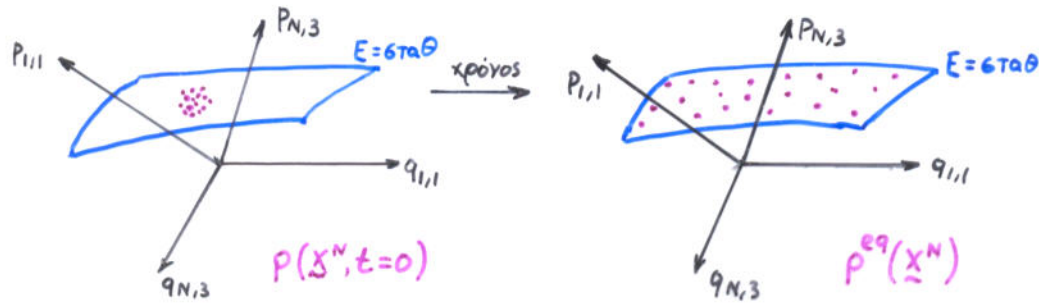
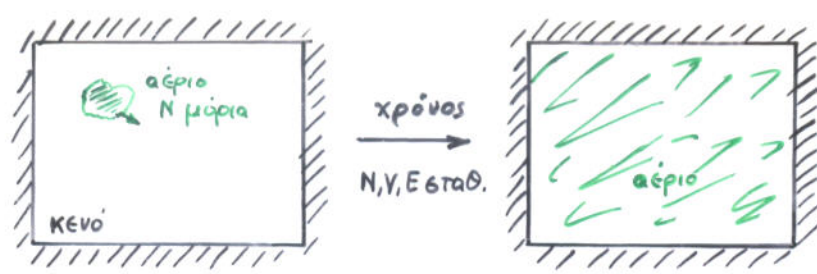
$$\langle f \rangle_t \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_{tot}} f(\underline{x}(t)) dt \quad (1.1.15)$$

[υπαί μήκος τροχιάς]

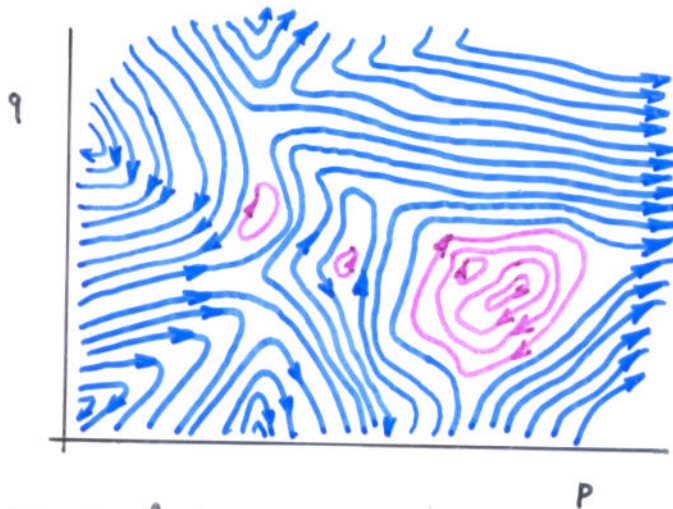
Ένα σύστημα λέγεται **ερχοδιώ** αν, για όλες τις $f(\underline{x})$ που πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις,

- Υπάρχει η $\langle f \rangle_t$ για όλα τα σημεία $\underline{x}(t_0)$ της υπερ επιφάνειας, ενδεχομένως εφαρυσμένου ενός συνόλου σημείων με μηδενικό μέτρο.
- Η μέση τιμή χρόνου ισούται με τη μέση τιμή φάσεων, δηλ.

$$\langle f \rangle_t = \langle f \rangle_{\Sigma}$$



Εργοδική Ροή : Η ροή (κίνηση) των σημείων που αποτελούν ένα στατιστικό σύνολο μέσα στο χώρο φάσεων ονομάζεται **εργοδική (ergodic)** αν σχεδόν όλα τα σημεία κινούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επισκέπτονται ολόκληρη την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας. (Δεδομένου ενός συστήματος του στατιστικού συνόλου και ενός τυχαίου σημείου της υπερεπιφάνειας, η τροχιά του συστήματος θα περάσει τελικά όσο κοντά θέλουμε προς το σημείο της υπερεπιφάνειας).

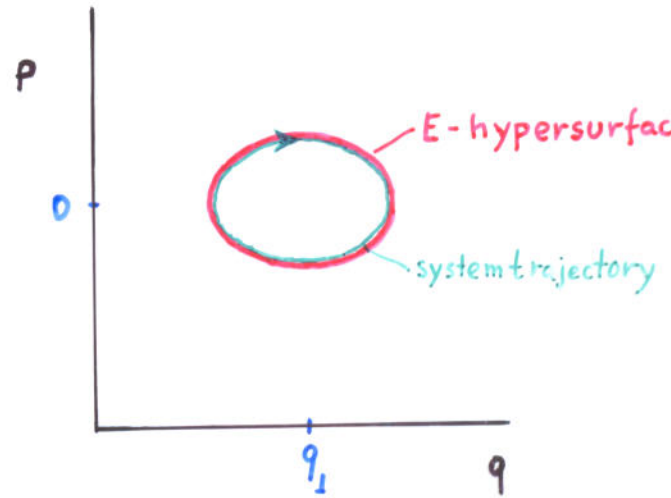
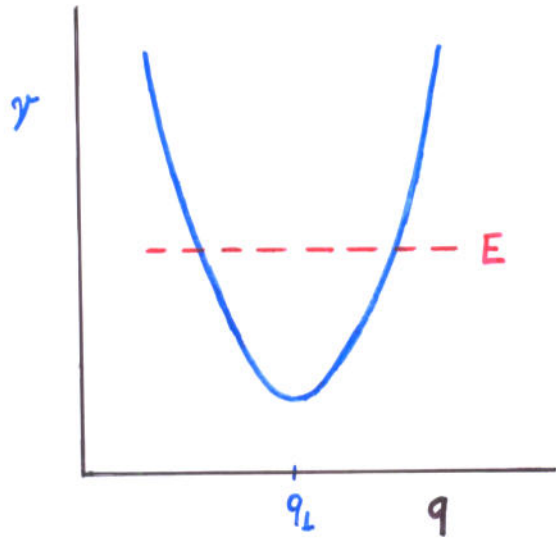


Παράδειγμα μη εργοδικής ροής στο χώρο φάσεων.

(Για να ήταν εργοδική η ροή θα έπρεπε όλες οι τροχιές ν' αποτελούσαν μέρος μίας μεγάλης τροχιάς με τοπολογία κλειστού βρόχου, που επισκέπτεται τελικά ολόκληρη την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας. Ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου να επιστρέψει κανείς ακριβώς στο ίδιο σημείο του βρόχου είναι της τάξεως e^N (κύκλος Poincaré)). Για μακροσκοπικά συστήματα, ο χρόνος αυτός είναι τεράστιος (η ηλικία σύμπαντος $\sim 10^{10}$ έτη)).

Simple Examples (One configurational degree of freedom).

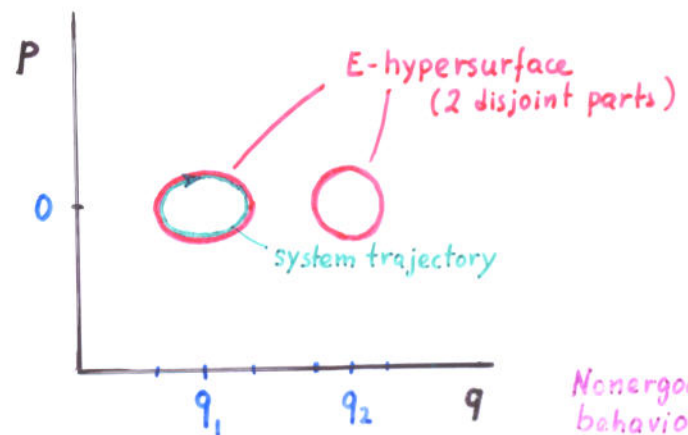
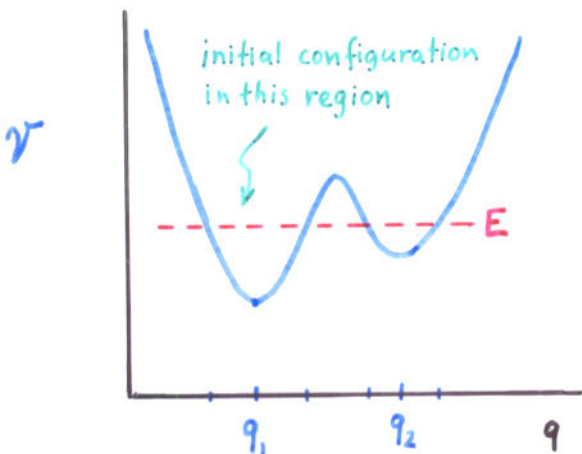
1. Single - well potential



Harmonic oscillator: $\mathcal{H}(p, q) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + \mathcal{V}(q) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + \frac{1}{2} k (q - q_1)^2$

System trajectory traces the entire E-hypersurface. Ergodic behavior.

2. Double-well potential

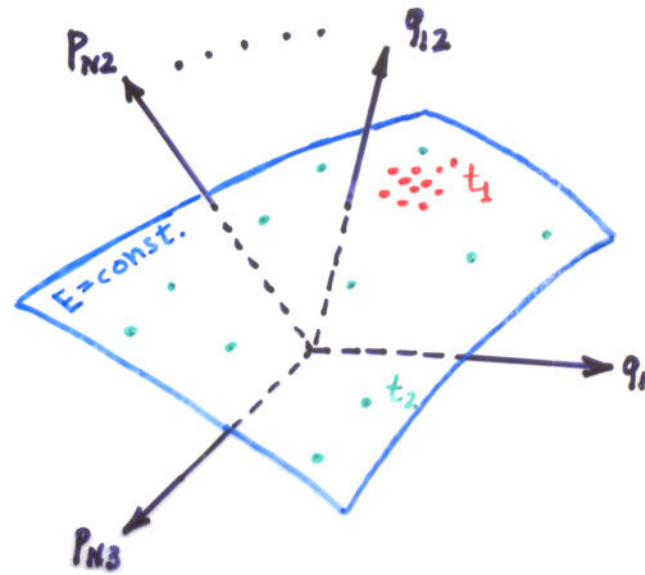
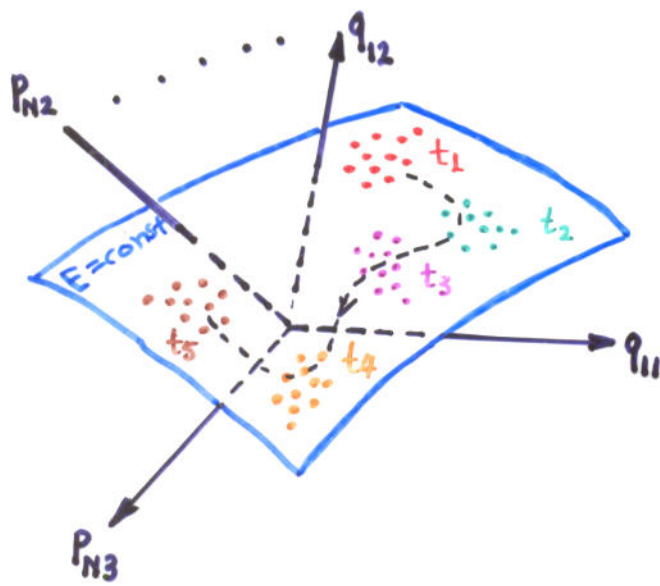


Nonergodic behavior

System will oscillate in the vicinity of the minimum where it was originally placed.

ΕΡΩΤΗΣΗ: Είναι η ερгодική ροή ικανή συνθήκη για να τείνει η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\underline{x}, t)$ προς την ισορροπία $\rho^{eq}(\underline{x})$?

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Όχι. Γι' αυτό απαιτείται η ισχυρότερη συνθήκη ροής με ανάμιξη (mixing flow)



Ροή ερгодική, αλλά χωρίς ανάμιξη

Το βήθος των σημείων του ensemble επιδιέπεται όλω την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας, αλλά δεν διασκορπίζεται.

$$\rho(\underline{x}, t) \not\rightarrow \rho^{eq}(\underline{x})$$

Ροή με ανάμιξη

Το βήθος των σημείων του ensemble διασκορπίζεται εν τω χρόνω σε όλω την υπερεπιφάνεια

$$\rho(\underline{x}, t) \rightarrow \rho^{eq}(\underline{x})$$

Η ροή με ανάμιξη χαρακτηρίζει συστήματα με χαοτική δυναμική (Παραστατικά σημεία που είναι αρχικά γειτονικά απομακρύνονται ευθετικά με το χρόνο).

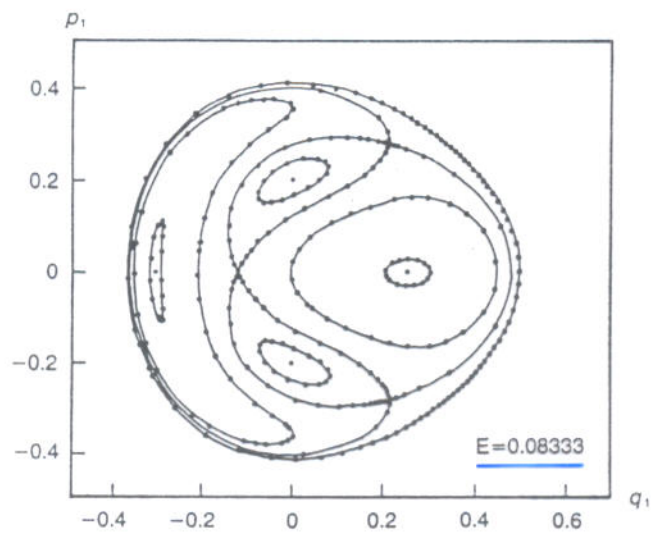
An example of transition to chaotic dynamics:

Henon-Heiles model system: $\mathcal{H}(p_1, p_2, q_1, q_2) = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2) + q_1 q_2^2 - \frac{1}{3} q_1^3$
 Astr. J. 1964, 69, 73-79

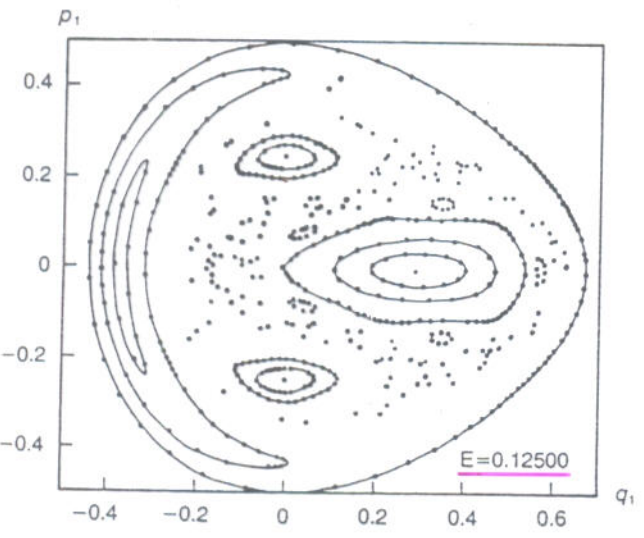
- 2-dimensional configuration space
- 4-dimensional phase space
- 3-dimensional const. E-hypersurfaces.

Consider 2-d intersections of E-hypersurface with plane $q_2=0$. Record points at which these intersections are intersected by trajectories with $p_2 > 0$.

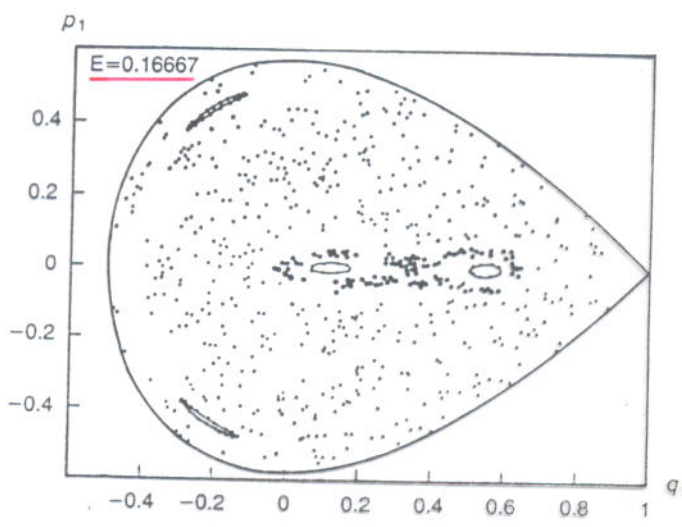
Low E:
 Each closed curve comes from one trajectory.



Stable dynamics
 not intersecting trajectories -
NONERGODIC BEHAVIOR.



Higher E:
 Breakdown of stable dynamics.
 A chaotic trajectory appears (random points)



High E
 Almost completely chaotic behavior.
MIXING FLOW on E-hypersurface

ΟΡΙΣΜΟΣ

Μέση τιμή στατιστικού συνόλου μιας ποσότητας $f(\underline{p}, \underline{q})$

$$\langle f(t) \rangle_{\rho(\underline{x}, t)} \equiv \int_{E\text{-υπερ επιφάνεια}} f(\underline{x}) \rho(\underline{x}, t) d^{6N-1} \underline{x} \quad (\text{ensemble average})$$

$$\text{ή } \langle f(t) \rangle_{\rho(\underline{x}, t)} \equiv \int_{\text{χώρος φάσεων}} f(\underline{x}) \rho(\underline{x}, t) d^{6N} \underline{x}$$

(μακροσκοπημένη πάνω σε E-υπερ επιφάνεια και 0 εκτός της E-υπερ επιφάνειας)

Για σύστημα που παρουσιάζει ροή με ανάμιξη στο χώρο φάσεων,

$$\langle f(t) \rangle_{\rho(\underline{x}, t)} \equiv \int_{E\text{-υπερ επιφάνεια}} f(\underline{x}) \rho(\underline{x}, t) d^{6N-1} \underline{x} \xrightarrow{t \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{E\text{-υπερ επιφάνεια}} f(\underline{x}) d^{6N-1} \underline{x} \equiv \langle f \rangle$$

Καθώς $t \rightarrow \pm\infty$, η μέση τιμή στατιστικού συνόλου (ensemble average) τείνει προς τη μέση τιμή φάσεων (phase average)

Αυτό μας λέει ότι η $\rho(\underline{x}, t)$ απλώνεται παρέρκομένου του χρόνου, και τελικά εξελίσσεται προς τη σταθερή συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του στατιστικού συνόλου ισορροπίας,

$$\rho_{NVE}^{eq}(\underline{x}) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E)} = \frac{1}{\int_{E\text{-υπερ επιφάνεια}} d^{6N-1} \underline{x}}, & \text{εάν } \mathcal{H}(\underline{x}) = E \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases}$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η $\rho_{NVE}^{eq}(\underline{x})$ είναι ομοιόμορφη πάνω στην E-υπερ επιφάνεια!

Η εργοδιωτικότητα και η ροή με ανάμιξη στο χώρο φάσεων έχουν αποδειχθεί μαθηματικά για μερικά απλά μοντέλα συστημάτων (π.χ. ρευστό σφαιρών σφαιρών) υπό ορισμένες συνθήκες.

Τα περισσότερα συστήματα που σταντάμε στη φύση χαρακτηρίζονται από μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας και περίπλοκες, ισχυρά μή γραμμικές συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας. Έτσι, η Χαμιλτονιανή δυναμική οδηγεί σε χάος και ανάμιξη στο χώρο φάσεων.

Η καθημερινή μας εμπειρία ότι, για ένα απομονωμένο σύστημα, $\rho(\underline{x}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \rho^{eq}(\underline{x})$, δηλ. ότι θα επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία, είναι αποτέλεσμα της χωρικής δυναμικής των τροχιών στο χώρο φάσεων. Δεν αντιτίθεται προς την ανπύτρεπτότητα ως προς χρόνο των εξισώσεων Hamilton και Liouville.

Οι παρατηρήσεις αυτές επί της εργοδιωτικής ροής και της ροής με ανάμιξη πάνω σε υπερεπιφάνειες σταθερής ενέργειας αποτελούν μία βάση για την αξιωματική θεμελίωση της στατιστικής μηχανικής ισορροπίας.

1.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΥΝΟΛΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ (EQUILIBRIUM ENSEMBLES)

1.2.1. Μικροκανονικό Στατιστικό Σύνολο (NVE)

Χαρακτηρίζει σύστημα σε ισορροπία υπό τους μακροσκοπικούς περιορισμούς

- Δεδομένου αριθμού μορίων N (για κάθε συστατικό)
- Δεδομένου όγκου V
- Δεδομένης ολικής ενέργειας E

(Απομονωμένο σύστημα, υπό τη θερμοδυναμική έννοια)

Θεωρητική θεμελίωση της στατιστικής μηχανικής συστημάτων σε ισορροπία μπορεί να βασιστεί σε δύο αξιώματα:

- Αξίωμα Ίσων a priori Πιθανοτήτων (Postulate of equal a priori probabilities)

Για ένα απομονωμένο σύστημα με σταθερή ολική ενέργεια και σταθερό μέγεθος, όλες οι δυνατές μικροαταστάσεις είναι ισοπίθανες σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

- Ερχοδική Υπόθεση Αν του δοθεί αρκετός χρόνος, ένα απομονωμένο σύστημα θα επισκεφθεί όλες τις μικροαταστάσεις που είναι συμβατές με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς που επιβάλλονται σ' αυτό.

Συνέπεια: Για κάθε συνάρτηση ορισμένη πάνω στο χώρο φάσεων,

$$\begin{aligned} \text{Μέση τιμή χρόνου} &= \text{Μέση τιμή στατιστικού συνόλου} \\ (\text{time average}) & \quad (\text{equil. ensemble average}) \end{aligned}$$

(πρβλ. εξισώσεις (1.1.16), (1.1.17))

Η τελευταία ισότητα επιτρέπει υπολογισμό μακροσκοπικών ιδιοτήτων από τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του στατιστικού συνόλου.

Κβαντομηχανική Περιγραφή

Οι μικροαταστάσεις είναι διακριτές.

Η κατανομή πιθανοτήτων τους είναι επίσης διακριτή. (πιθανότητες μικροαταστάσεων)

Έστω

$W(N, V, E) =$ αριθμός μικροαταστάσεων με ενέργεια μεταξύ E και $E - \delta E$

(δE : εκφράζει αδυναμία ορισμού ενέργειας με απόλυτη βεβαιότητα)

Κατανομή πιθανοτήτων μικροαταστάσεων:

$$P_{\nu}^{NVE} = \begin{cases} \frac{1}{W(N, V, E)} & \text{αν } E - \delta E < E_{\nu} < E \\ 0 & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (1.2.1)$$

Παρατήρηση: P_{ν}^{NVE} είναι η πιθανότητα μιάς κβαντικής μικροατάστασης, όχι ενός επιπέδου ενέργειας. Για την εύρεση της πιθανότητας ενός επιπέδου ενέργειας E_{ν} , η P_{ν}^{NVE} πρέπει να πολλαπλασιαστεί επί το βαθμό εκφυλισμού (degeneracy) της ενέργειας E_{ν} .

Κλασική Περιγραφή

Οι μικροαταστάσεις σχηματίζουν ένα συνεχές (χώρος φάσεων)

Η κατανομή πιθανοτήτων είναι συνεχής (συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας)

Έστω

$$\Sigma(N, V, E) = \int d^3p \, d^3q$$

περιοχή χώρου φάσεων

όπου $E - \delta E < \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) < E$

Κατανομή πιθανοτήτων:

$$P^{NVE}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(N, V, E)} & \text{αν } E - \delta E < \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) < E \\ 0 & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (1.2.2)$$

(πρβλ. (1.1.18))

Στην κλασική περιγραφή, μία αδιάστατη ποσότητα που αντιστοιχεί στον αριθμό μικροκαταστάσεων είναι η

$$W(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \Sigma(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3p \, d^3q \quad (1.2.3)$$

$\frac{1}{h^{3N} N!}$: αρχή αβεβαιότητας (όριο για διακριτοποίηση χώρου φάσεων)
 $N!$: μη διακριτότητα σωματιδίων σε QM (indistinguishability) "correct Boltzmann counting".
 $\int d^3p \, d^3q$: περιοχή χώρου φάσεων με $E - \delta E < \mathcal{H}(p^N, q^N) < E$

Σύνδεση με τη Θερμοδυναμική

Εντροπία $S(N, V, E) = k_B \ln W(N, V, E) \quad (1.2.4)$

(εξίσωση Boltzmann)

$$k_B = R/N_A = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/(molecule K)} : \text{σταθερά Boltzmann}$$

- Στο θερμοδυναμικό όριο ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, N/V σταθερό) η εξίσωση (1.2.4) ορίζει την εντροπία σαν ευτατική ιδιότητα:
Αν σύστημα χωριστεί σε δύο μακροσκοπικά υποσυστήματα, A και B,
 $W = W_A \cdot W_B \Rightarrow S = k_B \ln(W_A W_B) = S_A + S_B$
- Η εξίσωση (1.2.4) αποτελεί μία θεμελιώδη εξίσωση της θερμοδυναμικής σε αναπαράσταση εντροπίας, της μορφής $S = S(n, V, U)$.
Μπορούν να εξαχθούν απ' αυτήν όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Θερμοκρασία T:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln W}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} \quad (1.2.5)$$

(πρβλ. θερμοδυναμική: $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{n, V}$)

Η κβαντομηχανική μας διδάσκει πως ο αριθμός μικροκαταστάσεων $W(N, V, E)$ είναι ισχυρά αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας E.
Αυτό εξασφαλίζει πως η θερμοκρασία είναι θετική ποσότητα.

Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής

Διάφορες ισοδύναμες διατυπώσεις.

Μιά διατύπωση: "Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας βρίσκεται σε μέγιστο ως προς οποιαδήποτε διαταραχή που επιβάλλει εσωτερικούς περιορισμούς στο σύστημα."

"Εσωτερικός περιορισμός": Οποιοσδήποτε περιορισμός δεν μεταβάλλει τα συνολικά N, V, E .

π.χ. Διάρθρωση συστήματος σε δύο υποσυστήματα A και B, έτσι ώστε

$$N_A + N_B = N, \quad V_A + V_B = V, \quad E_A + E_B = E$$

ολικό σύστημα: N, V, E

Υποσυστ. A	Υποσ. B
N_A, V_A, E_A	N_B, V_B, E_B

↖ εσωτερικός περιορισμός

Σύνολο μικροαταστάσεων προσιτών στο διαιρεμένο σύστημα είναι αναγκαστικά υποσύνολο του συνόλου μικροαταστάσεων πριν από την επιβολή του εσωτερικού περιορισμού.

$$W(N, V, E) > W(N, V, E, \text{ εσωτ. περιορισμός})$$

και, από την (1.2.4),

$$S(N, V, E) > S(N, V, E, \text{ εσωτ. περιορισμός}) \quad (1.2.6)$$

Τρίτος Νόμος Θερμοδυναμικής

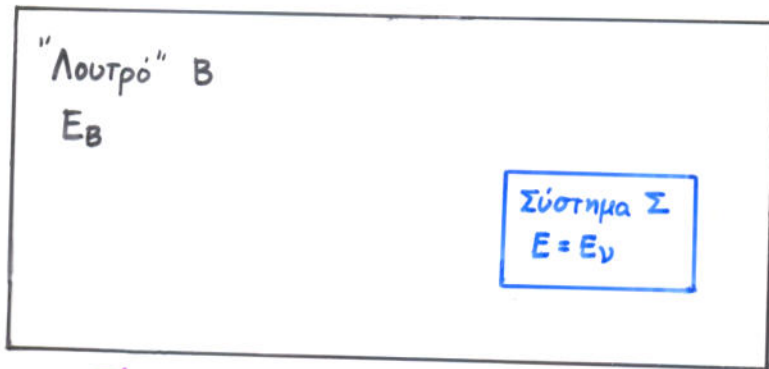
Η εξίσωση Boltzmann, (1.2.4), ορίζει μιά απόλυτη κλίμακα εντροπίας.

Στο απόλυτο μηδέν μιά τέλεια κρυσταλλική ουσία εντοπίζεται στην εβαντική μικροατάσταση ελάχιστης ενέργειας (ground state).

Εχουμε, λοιπόν, ένα σύστημα σταθερής ενέργειας εντοπισμένο σε μιά μόνο μικροατάσταση:

$$W(N, V, E) = 1 \Rightarrow S = k_B \ln W(N, V, E) = 0 \quad \text{για } T = 0 \quad (1.2.7)$$

30
 1.2.2. Το Κανονικό Στατιστικό Σύστημα (Canonical Ensemble) (NVT)



$\Sigma' \equiv \Sigma + B$ απομονωμένο, με σταθ. N, V, E

Θεωρούμε κλειστό σύστημα Σ , σε θερμική επαφή με ένα πολύ μεγαλύτερο σύστημα ("λουτρό") B . Το συνολικό σύστημα $\Sigma' = \Sigma + B$ υποτίθεται απομονωμένο.

Σύστημα Σ : N, V σταθερά. E διαυγμαίνεται, λόγω αλληλεπίδρασης με B

Σύστημα Σ' : $N_{\Sigma'} = N + N_B$, $V_{\Sigma'} = V + V_B$, $E_{\Sigma'} = E + E_B$ σταθερά

- Αν το σύστημα Σ βρίσκεται σε συγκεκριμένη μικροκατάσταση ν , Αριθμός μικροκαταστάσεων προσιτών σε $\Sigma' =$ Αριθμός μικροκαταστάσεων προσιτών σε $B = W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E_\nu)$, η, για συντομία, $W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu)$
- Σύστημα Σ' είναι απομονωμένο \Rightarrow Όλες οι μικροκαταστάσεις του είναι ισοπίθανες. Πιθανότητα P_ν να βρούμε το σύστημα Σ σε μικροκατάσταση ν :

$$P_\nu = \frac{\text{Αριθ. μικροκαταστ. } \Sigma' \text{ με } \Sigma \text{ σε } \nu}{\text{Συνολ. αριθ. μικροκαταστ. } \Sigma'} = \frac{W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu)}{W_{\Sigma'}(E_{\Sigma'})} \propto W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu) = \exp[\ln W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu)] \quad (1.2.8)$$

- Επειδή $\Sigma' \gg \Sigma$, η ποσότητα μέσα στις αγκύλες της εξίσ. (1.2.8) μπορεί να ευτιμηθεί (ανάπτυγμα Taylor) σαν

$$\ln W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu) = \ln W_B(E_{\Sigma'}) - E_\nu \left. \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B} \quad (1.2.9)$$

Η ποσότητα $\left. \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B}$ είναι μία σταθερά, χαρακτηριστική του λουτρού.

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό (1.2.5),

$$\left. \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B} = \frac{1}{k_B T_B} \quad (1.2.10)$$

όπου $T_B =$ θερμοκρασία λουτρού (δεξαμενής θερμότητας)

Επιπρόσθετα, εφόσον το όλο σύστημα Σ' βρίσκεται σε ισορροπία,

$$\begin{aligned} S_{\Sigma'} / k_B &= \ln W_{\Sigma'}(N_{\Sigma'}, V_{\Sigma'}, E_{\Sigma'}) = \ln \{ W(N, V, E) W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E) \} = \\ &= \ln W(N, V, E) + \ln W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E) = \max. \end{aligned}$$

ή

$$\left. \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial E} \right|_{N, V} = - \left. \frac{\partial \ln W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E)}{\partial E} \right|_{N_B, V_B} = \left. \frac{\partial \ln W_B(N_B, V_B, E_B)}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B}$$

ή $T = T_B$ υπό κατάσταση ισορροπίας (1.2.11)

(Μηδενικός νόμος θερμοδυναμικής)

Συνδυάζοντας (1.2.8) έως (1.2.11),

$$P_{\nu}^{NVT} \propto \exp(-\beta E_{\nu}) \quad , \quad \text{όπου} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.2.12)$$

(νόμος κατανομής Boltzmann)

Η κατανομή Boltzmann χαρακτηρίζει το σύστημα Σ , που βρίσκεται υπό δεδομένες συνθήκες N, V, T . Το στατιστικό σύνολο που αντιστοιχεί σε ένα τέτοιο σύστημα λέγεται **ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (canonical ensemble)**.

Αναλογία (1.2.12) μπορεί να μετατραπεί σε ισότητα, εισάγοντας ένα παράγοντα κανονικοποίησης:

$$P_{\nu}^{NVT} = \frac{1}{Q} \exp(-\beta E_{\nu}) \quad (1.2.13)$$

$$Q(N, V, T) = Q(N, V, \beta) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (1.2.14)$$

32
Ο παράγοντας κανονικοποίησης $Q(N, V, T)$ ονομάζεται
κανονική συνάρτηση διαμερισμού (canonical partition function).

Αντιστοιχίες σε κλασική προσέγγιση:

Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho^{NVT}(\underline{q}^N, \underline{p}^N) = \frac{1}{Q(N, V, T)} \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N)} \quad (1.2.15)$$

Κανονική συνάρτηση διαμερισμού

$$Q(N, V, T) = \int \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N)}}{N! h^{3N}} d\underline{q} d\underline{p} \quad (1.2.16)$$

χώρος φάσεων

Σύνδεση με τη Θερμοδυναμική

Ορίζουμε την ενέργεια Helmholtz σαν

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N, V, T) \quad (1.2.17)$$

(Θεμελιώδης εξίσωση, σε αναπαράσταση ενέργειας Helmholtz)

Ο ορισμός (1.2.17) είναι λογικός. Συμπεριφέροντας με τη μακροσκοπική θερμοδυναμική,

$$\begin{aligned} \text{Εσωτερική ενέργεια } U(N, V, T) &= \left. \frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right|_{N, V} \stackrel{(1.2.17)}{=} \left. \frac{\partial(-k_B \ln Q)}{\partial(1/T)} \right|_{N, V} = \\ &= - \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right|_{N, V} = - \frac{1}{Q} \left. \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right|_{N, V} \stackrel{(1.2.14)}{=} \frac{1}{Q} \sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \stackrel{(1.2.13)}{=} \\ &= \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} E_{\nu} = \langle E \rangle_{NVT}, \text{ όπως } \theta' \text{ αναμενόταν.} \end{aligned} \quad (1.2.18)$$

Για συστήματα περισσότερων του ενός συστατικών, οι ορισμοί (1.2.15) - (1.2.17)
εφαρμοζοθούν να ισχύουν, χρησιμοποιώντας $N = N_1 + N_2 + \dots$ στη θέση του N και
 $N_1! N_2! N_3! \dots$ στη θέση του $N!$

Ισοατανομή της Ενέργειας

Πολλά φυσικά συστήματα έχουν Χαμιλτονιανές του τύπου

$$\mathcal{H} = \sum_i A_i x_i^2 + \sum_i B_i p_i^2$$

γενικευμένες
συντεταγμένες
γενικευμένες
ορμές.

π.χ. ιδανικό αέριο: $A_i = 0$, $B_i = \frac{1}{2m}$

κλασικό αρμονικό ταλαντωτής: $A_i = \frac{1}{2}k$, $B_i = \frac{1}{2m}$

Έστω ότι f από τους συντελεστές A_i , B_i είναι διάφοροι του μηδενός.

Μπορεί τότε κανείς πολύ εύκολα να δείξει

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT} = \frac{1}{2} f k_B T \quad (1.2.19)$$

Κάθε ανεξάρτητος αρμονικός όρος της Χαμιλτονιανής συνάρτησης συνεισφέρει $\frac{1}{2} k_B T$ στη μακροσκοπική (θερμodynamική) ενέργεια του συστήματος.

Η παρατήρηση αυτή αποτελεί το **θεώρημα ισοατανομής της ενέργειας** (theorem of equipartition of energy). Το θεώρημα αυτό δίνει μόνον βαθμούς ελευθερίας που μπορούν να περιγραφούν κλασικά (δηλ. δεν απαιτούν κβαντομηχανική θεωρία).

Διακυμάνσεις Ενέργειας υπό σταθερά N, V, T .

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο η ολική ενέργεια ενός συστήματος παρουσιάζει **διακυμάνσεις (fluctuations)** καθώς το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια με τη δεξαμενή θερμότητας. Είναι ενδιαφέρον να μελετήσει κανείς το μέγεθος αυτών των διακυμάνσεων.

Χρησιμοποιώντας το συμβολισμό $\langle \rangle$ για να υποδηλώσουμε $\langle \rangle_{NVT}$, μπορούμε να γράψουμε τη διασπορά (variance: μέση τετραγωνική διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή) της ενέργειας σαν

$$\langle (\delta E)^2 \rangle \equiv \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 =$$

$$\stackrel{(1.2.14)}{=} \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \Big|_{N,V} - \frac{1}{Q^2} \left[\frac{\partial Q}{\partial \beta} \Big|_{N,V} \right]^2 =$$

$$= \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \Big|_{N,V} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) \Big|_{N,V} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{N,V} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N,V}$$

Συνδυάζοντας με το θερμοδυναμικό ορισμό της **θερμοχωρητικότητας**,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

παίρνουμε $\langle (\delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ (1.2.20)

Η εξίσωση (1.2.20) συνδέει το μέγεθος των διακυμάνσεων της ενέργειας με τη θερμοχωρητικότητα. Πιο χρήσιμο είναι να ευφράσουμε το λόγο της διακύμανσης ενέργειας προς τη μέση ενέργεια συναρτήσει του αριθμού μορίων N και εντατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος

$$\frac{\langle (\delta E)^2 \rangle^{1/2}}{\langle E \rangle} = \frac{(k_B T^2 C_V)^{1/2}}{\langle E \rangle} = \frac{\left[\frac{R}{N_A} T^2 \frac{N}{N_A} c_v \right]^{1/2}}{\frac{N}{N_A} u} = \underbrace{\left(\frac{R T^2 c_v}{u^2} \right)^{1/2}}_{\text{εντατική ποσότητα}} \frac{1}{N^{1/2}} \quad (1.2.21)$$

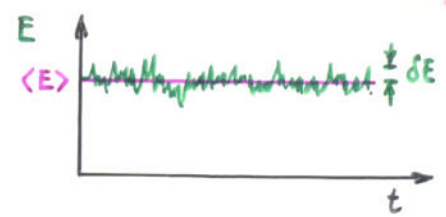
όπου c_v = ειδική θερμότητα, J/(mol K)

u = μοριακή εσωτερική ενέργεια, J/mol

N_A = αριθμός Avogadro

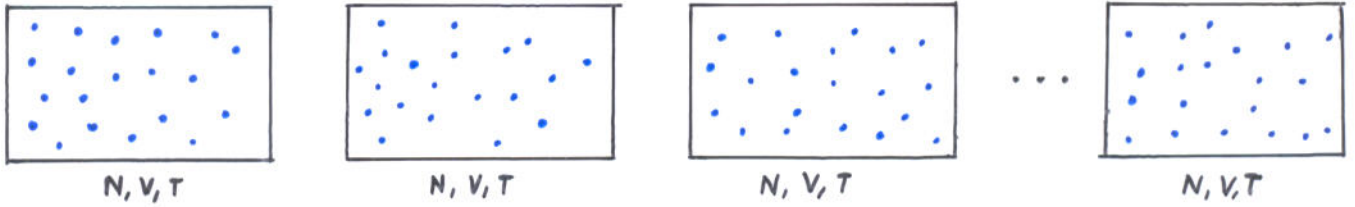
N = αριθμός μορίων συστήματος.

- Για ένα μακροσκοπικό σύστημα, μακριά από κρίσιμα σημεία, οι διακυμάνσεις της ενέργειας υπό σταθερά N, V, T είναι ασήμαντες σε σχέση με τη μέση ενέργεια. (ερμηνεία του ότι το μικροκανονικό και το κλασικό στατιστικό σύνολο δίνουν τα ίδια αποτελέσματα στο θερμοδυναμικό όριο).
- Για ένα θερμοδυναμικά ευσταθές σύστημα μιάς φάσεως, $c_v > 0$.



ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ

Σύστημα σε ισορροπία, υπό εξωτερικοί περιορισμούς σταθερών N, V, T



Κατανομή πιθανοτήτων μικροαταστάσεων

$$P_\nu = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_\nu}$$

$$P^{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)]}{Q(N, V, T)}$$

$$Q = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu}$$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\underline{p}^N d\underline{q}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)]$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad Q = \text{κανονική συνάρτηση διαμερισμού}$$

Σύνδεση με θερμοδυναμική:

Θερμοδυναμικό όριο: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = \text{σταθ.}$ (μακροσκοπικό σύστημα)

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

Καταστατική Εξίσωση από την Κανονική Συνάρτηση Διαμερισμού

$$\text{Πίεση } P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{\beta,N} \quad (1.2.22)$$

Αν είναι γνωστή η $Q(N, V, T)$, η εξίσωση (1.2.22) αποτελεί μία καταστατική εξίσωση που δίνει την πίεση σαν συνάρτηση V, N , και T .
(pressure-explicit equation of state).

Εργο, Θερμότητα και Εντροπία στο Κανονικό Στατιστικό Σύστημα

Θεωρούμε μια αντιστρεπτή θερμοδυναμική διεργασία που έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του όγκου V ενός συστήματος.

Εργο που επιτελέσθηκε από το σύστημα:

$$\delta W_{\text{rev}} = P dV$$

Από την εξίσωση (1.2.22), σε συνδυασμό με τις (1.2.13) και (1.2.14),

$$P = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{\beta,N} = \frac{1}{\beta Q} \sum_{\nu} \left\{ [-\beta e^{-\beta E_{\nu}}] \left. \frac{\partial E_{\nu}}{\partial V} \right|_N \right\} = - \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Q} \frac{dE_{\nu}}{dV} =$$

$$= - \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \frac{dE_{\nu}}{dV}$$

← ενέργεια μικροκατάστασης ν .
← πιθανότητα μικροκατάστασης ν .

Οπότε

$$\delta W_{\text{rev}} = - \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \left(\frac{dE_{\nu}}{dV} \right) dV \Rightarrow \delta W_{\text{rev}} = - \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} dE_{\nu} \quad (1.2.23)$$

Η ανταλλαγή έργου μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος κατά τρόπο αντιστρεπτό συνεπάρεται μεταβολή των ενεργειακών επιπέδων που χαρακτηρίζουν τις μικροκαταστάσεις, χωρίς μεταβολή της κατανομής πιθανοτήτων των μικροκαταστάσεων.

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος κατά τη θεωρούμενη αντιστρεπτή διεργασία είναι

$$dU = d \left(\sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} E_{\nu} \right) = \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} dE_{\nu} + \sum_{\nu} E_{\nu} dP_{\nu}^{NVT} \quad (1.2.24).$$

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο (διατήρηση ενέργειας) για την προειλεγμένη διεργασία,

$$dU = \delta Q_{rev} - \delta W_{rev} \Rightarrow \delta Q_{rev} = dU + \delta W_{rev}, \text{ και χρησιμοποιώντας (1.2.23) και (1.2.22),}$$

$$\delta Q_{rev} = \sum_{\nu} E_{\nu} dP_{\nu}^{NVT} \quad (1.2.25)$$

Εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος κατά αντιστρεπτό τρόπο συνεπάγεται μεταβολή της κατανομής πιθανοτήτων (πληθυσμού) των μιcroσταθίων, χωρίς μεταβολή των ενεργειακών επιπέδων.

Αντικαθιστώντας την κατανομή (1.2.13) μέσα στην (1.2.25) παίρνουμε

$$\delta Q_{rev} = \sum_{\nu} \left[-\frac{1}{\beta} (\ln P_{\nu}^{NVT} + \ln Q) \right] dP_{\nu}^{NVT} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} - \frac{1}{\beta} \ln Q d \left(\underbrace{\sum_{\nu} dP_{\nu}^{NVT}}_1 \right)$$

$$\text{και επομένως} \quad \delta Q_{rev} = -k_B T \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} \quad (1.2.26)$$

Από την άλλη μεριά, η εντροπία λαμβάνεται από την κατανομή πιθανοτήτων του κανονικού συνόλου ως εξής:

$$\begin{aligned} S &= \frac{U-A}{T} = k_B \beta \left\{ \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} E_{\nu} - (-k_B T \ln Q) \right\} = \\ &= k_B \beta \left\{ \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \left(-\frac{1}{\beta} (\ln P_{\nu}^{NVT} + \ln Q) \right) + k_B T \ln Q \right\} = \\ &= k_B \left\{ -\sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \ln P_{\nu}^{NVT} - k_B T \ln Q + k_B T \ln Q \right\} \quad \text{ή} \end{aligned}$$

$$S = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \ln P_{\nu}^{NVT} = -k_B \langle \ln P_{\nu}^{NVT} \rangle_{NVT} \quad (1.2.27)$$

Τύπος εντροπίας του Gibbs. Ανάλογοι τύποι ισχύουν στα άλλα ensembles.

Παιρνοντας το διαφορικό της (1.2.27),

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_{\nu} d(P_{\nu}^{NVT} \ln P_{\nu}^{NVT}) = -k_B \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} - k_B \sum_{\nu} dP_{\nu}^{NVT} = \\ &= -k_B \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} \end{aligned} \quad (1.2.28)$$

Συνδυάζοντας (1.2.26) και (1.2.28),

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad (1.2.29)$$

Η εξίσωση (1.2.29) αποτελεί τη βάση για τον ορισμό της εντροπίας στη μακροσκοπική θερμοδυναμική. Εδώ την αποδείξαμε ξεκινώντας από τη θεωρητική θεμελίωση του κλασικού στατιστικού συνόλου, για να υπογραμμίσουμε την εσωτερική συνέπεια μεταξύ μακροσκοπικής και μικροσκοπικής θερμοδυναμικής.

1.2.3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διαχωρισμός των Συνεισφορών Κινητικής και Δυναμικής Ενέργειας στη Συνάρτηση Διαμερισμού. Ολοκλήρωμα Απεικονίσεων.

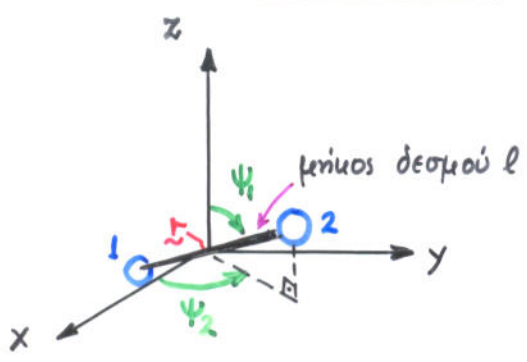
Σύστημα: Ρευστό, αποτελούμενο από N μόρια σε όγκο V , θερμοκρασία T

Ορισμός μίας μικροκατάστασης στο χώρο απεικονίσεων απαιτεί προσδιορισμό της θέσης, προσανατολισμού, και σχήματος όλων των μορίων. (προσδιορισμός μοριακών βαθμών ελευθερίας στο χώρο απεικονίσεων).

s άτομα/μόριο $\rightarrow 3s$ βαθμοί ελευθερίας.

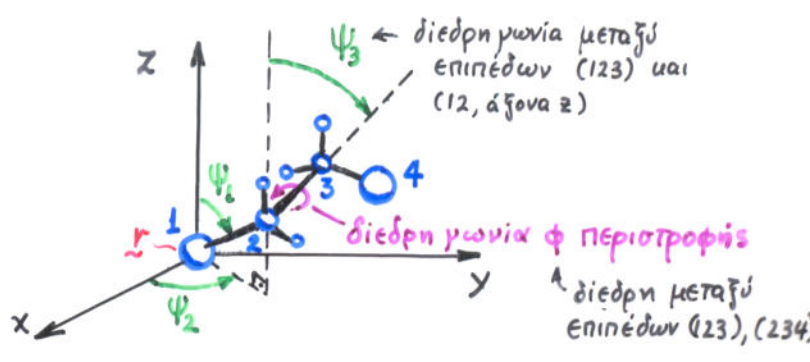
- Σαν βαθμοί ελευθερίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι $3s$ συντεταγμένες των ατόμων που αποτελούν το μόριο.
- Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν γενικευμένες συντεταγμένες, ή εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας.

Βαθμοί Ελευθερίας



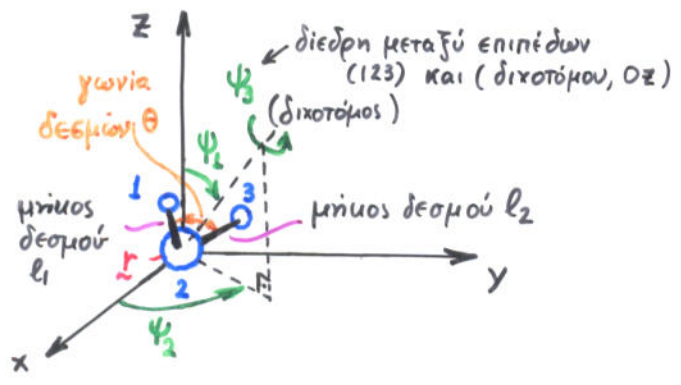
Χλώριο (γραμμικό)

- 3 μεταφορικοί (συντεταγμένες κέντρου μάζας, \underline{r})
- 2 περιστροφικοί (γωνίες προσανατολισμού ψ_1, ψ_2)
- 1 δονήσεως (μήκος δεσμού l)



1,2-διχλωροαιθάνιο (μη γραμμικό εύκαμπτο)

- 3 μεταφορικοί (συντεταγμένες ατόμου 1, \underline{r})
- 3 περιστροφικοί (γωνίες προσανατολισμού ψ_1, ψ_2, ψ_3)
- 1 διεδρη γωνία περιστροφής δεσμού (γωνία ϕ)
- 17 δονήσεως (7 μήκη δεσμών, 10 γωνίες δεσμών)



Νερό (μη γραμμικό)

- 3 μεταφορικοί (συντεταγμένες ατόμου 0)
- 3 περιστροφικοί (γωνίες προσανατολισμού ψ_1, ψ_2, ψ_3) "γωνίες Euler"
- 3 δονήσεως (2 μήκη δεσμών, 1 γωνία δεσμών θ)

ΓΕΝΙΚΑ:

- Για γραμμικά μόρια
 - 3 μεταφορικοί
 - 2 περιστροφικοί (προσανατολισμού)
 - $3s - 5$ δονήσεως (μήκη, γωνίες δεσμών)
- Για μη γραμμικά μόρια
 - 3 μεταφορικοί
 - 3 περιστροφικοί
 - b διεδρες γωνίες περιστροφής
 - $3s - b - 6$ δονήσεως (μήκη, γωνίες δεσμών) ($b=0$ για μη εύκαμπτα μόρια)

μεταφορικοί και περιστροφικοί: "εξωτερικοί βαθμοί ελευθερίας"
 γωνίες περιστροφής, μήκη και γωνίες δεσμών: "εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας"
 Δονήσεως (μήκη και γωνίες δεσμών): "σκληροί βαθμοί ελευθερίας"

Ολική ενέργεια ενός ρευστού αποτελείται από συνεισφορές που εξαρτώνται από:

- πυρηνικούς βαθμούς ελευθερίας (spin πυρήνων)
- ηλεκτρονικούς βαθμούς ελευθερίας
- βαθμούς ελευθερίας δονήσεως (δεσμούς, γωνίες δεσμών)
- γωνίες περιστροφής δεσμών (διαμόρφωση)
- μεταφορική κίνηση μορίων
- περιστροφική κίνηση μορίων

Καθορίζουν ενέργεια
κείμενων μορίων
(ενδομοριακή συνεισφορά)
και αλληλεπιδράσεις
μορίων
(διαμοριακή συνεισφορά)

quantum
energy levels



Η συνεισφορά από μια συγκεκριμένη κατηγορία βαθμών ελευθερίας πρέπει να αναλυθεί κβαντομηχανικά (θεωρώντας διακριτές μικροκαταστάσεις) εφόσον η διαφορά μεταξύ διαδοχικών επιπέδων ενέργειας (ιδιοτιμών της εξίσωσης Schrödinger για τους υπό μελέτη βαθμούς ελευθερίας) είναι μεγάλη σε σχέση με τη θερμική ενέργεια $k_B T$.

$$\beta \Delta E = \frac{\Delta E}{k_B T} > 1 \Rightarrow \text{κβαντική θεωρία απαραίτητη.}$$

Σε συνήθη θερμοκρασία,

$$k_B T = 4.1 \times 10^{-21} \frac{\text{J}}{\text{βαθμό ελευθ.}} = 2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 0.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 0.026 \text{ eV.}$$

Συνεισφορά	Τυπικό ΔE (J/βαθμό ελευθ.)	Παρατηρήσεις
spin πυρήνων	10^{-11}	$\Delta E \gg k_B T$. Πραγματικά όλα τα μόρια σε ground state, και θερμοδυναμικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από πυρηνική συνεισφορά. (εξαιρεση: $\text{Hortho} \neq \text{Hpara}$)
ηλεκτρόνια	10^{-17}	$\Delta E \gg k_B T$, πραγματικά όλα τα μόρια σε ground state, και ηλεκτρονική κίνηση δεν επηρεάζει θερμοδυναμικές ιδιότητες μοριακών ρευστών. (εξαιρεση: NO)
δονήσεις δεσμών και γωνιών δεσμών	10^{-20}	$\Delta E \approx k_B T$. Συνεισφέρουν σημαντικά σε θερμ. ιδιότητες, και πρέπει ν' αναλυθούν με κβαντομηχανικό τρόπο.

Κλασική θεωρία είναι συνήθως επαρκής για μεταφορική και περιστροφική κίνηση μορίων σε ρευστά, καθώς και για εσωτερική περιστροφή γύρω από δεσμούς (μεταβολή διαμόρφωσης).

Διαχωρισμός της ενέργειας

Συνήθως η ολική ενέργεια ενός μοριακού συστήματος μπορεί, με καλή προσέγγιση, να χωριστεί σε δύο **ανεξάρτητα** τμήματα:

- "εσωτερική" συνεισφορά $\sum_{i=1}^N E_i^{int}$

Άθροισμα συμβολών από μεμονωμένα μόρια.

Συμβολή από κάθε μόριο, E_i^{int} , δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων μορίων.

Συμπτώσεις της E_i^{int} : ενέργεια πυρηνικών, ηλεκτρονικών βαθμών ελευθερίας, και βαθμών ελευθερίας δονήσεως

- "εξωτερική" συνεισφορά E^{ext}

Εξαρτάται από απεικόνιση όλων των μορίων.

Περιλαμβάνει δυναμική ενέργεια μεταφορικών βαθμών ελευθερίας.

Σαν αποτέλεσμα αυτού του χωρισμού, η συνάρτηση διαμερισμού γίνεται

$$Q(N, V, T) = \sum_{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις}} e^{-\beta E} = \sum_{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N E_i^{int} - \beta E^{ext} \right] =$$

$$= \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{"εσωτερικών"} \\ \text{βαθμών ελευθ.} \\ N \text{ μορίων}}} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N E_i^{int} \right) \right\} \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{"εξωτερικών"} \\ \text{βαθμών ελευθ.} \\ N \text{ μορίων}}} \exp \left(-\beta E^{ext} \right) \right\} =$$

$$= \prod_{i=1}^N \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{"εσωτερικών"} \\ \text{βαθμ. ελευθ.} \\ \text{μόριου } i}} \exp \left(-\beta E_i^{int} \right) \right\} \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{εξωτ. βαθμ. ελευθ.} \\ N \text{ μορίων}}} \exp \left(-\beta E^{ext} \right) \right\}$$

$$Q(N, V, T) = [q^{int}(T)]^N Q_{ext}(N, V, T) \quad (1.2.30)$$

Σημασία του διαχωρισμού: Μόνο ο παράγων Q_{ext} εξαρτάται από την πυκνότητα.

Αέριο αποτελούμενο από μόρια περίπου σφαιρικού σχήματος, με αλληλεπιδράσεις που δεν εξαρτώνται ισχυρά από τον προσανατολισμό:

π.χ. Ar , CH_4 , O_2 , N_2 αλλά όχι H_2O , $C_{10}H_{22}$

- Συνεισφορές από πυρηνικούς, ηλεκτρονικούς, βαθμούς ελευθερίας δονήσεως, και βαθμούς ελευθερίας περιστροφής μορίου ενσωματώνονται στην q^{int} :

$$q^{int} = q_{nuc} q_{elec} q_{vib} q_{rot}$$

Υπολογίσιμες με κβαντική θεωρία
Συναρτήσεις της θερμοκρασίας

- Συνεισφορές από μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας ενσωματώνονται στην Q_{ext} , η οποία μπορεί να υπολογισθεί με κλασική θεωρία από τη Χαμιλτονιανή

$$K_{ext}(\underline{p}^N, \underline{r}^N) = K(\underline{p}^N) + V(\underline{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i^2}{2m_i} + V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \quad (1.2.31)$$

καθαρή ουσία:
 $m_i = m$

συνάρτηση δυναμικής ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Κανονική Συναρτηση Διαμερισμού:

$$Q_{ext}(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i^2}{2m}\right] d\underline{p}^N \int \exp\left[-\beta V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)\right] d\underline{r}^N \quad (1.2.32)$$

όλος ο χώρος ορμών όλος ο χώρος θέσεων

Το ολοκλήρωμα ορμών μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά.

Είναι γινόμενο $3N$ ανεξαρτήτων όρων της μορφής

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m}\right) dp_{i,\alpha} = \left(\frac{2m}{\beta} \pi\right)^{1/2} = (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (1.2.33)$$

$$\text{(ολοκλήρωμα Gauss: } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \text{)} \quad (1.2.34)$$

Συνδυασμός των (1.2.30), (1.2.32), (1.2.33) οδηγεί στην

"ημικλασική συνάρτηση διαμερισμού"

$$Q(N, V, T) = [q^{\text{int}}(T)]^N \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N$$

ή

$$Q(N, V, T) = \frac{[q^{\text{int}}(T)]^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N \quad (1.2.35)$$

όπου

$$\Lambda = \Lambda(T) = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} = \text{"θερμικό μήκος κύματος μορίων"} \quad (1.2.36)$$

$\Lambda \sim$ μήκος κύματος κατά de Broglie ενός μορίου μάζας m και ενέργειας $k_B T$.

Για $\Lambda \ll$ διαμοριακές αποστάσεις είναι ικανοποιητική μία κλασική θεώρηση της μεταφορικής κίνησης (εξ. 1.2.35)

Για $\Lambda \approx$ διαμοριακές αποστάσεις η μεταφορική κίνηση πρέπει να αναλυθεί κβαντομηχανικά ("κβαντικά αέρια": He, H₂, Ne)

ΟΡΙΣΜΟΣ: ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΕΩΝ (configurational integral)

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] dr^N \quad (1.2.38)$$

όλος ο χώρος
των απεικονίσεων

Το ολοκλήρωμα απεικονίσεων ενσωματώνει όλη την εξάρτηση της κανονικής συνάρτησης διαμερισμού από την πυκνότητα, και έτσι παίζει κεντρικό ρόλο στην πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Από την (1.2.22) παίρνει κανείς την καταστατική εξίσωση σαν

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{μορφή αναλυτική ως προς πίεση: pressure explicit}) \quad (1.2.39)$$

Εφαρμογή του Κανονισμού Στατιστικού Συνόλου: Θερμodynamικές Ιδιότητες ενός Τελείου Αερίου.

Τέλειο Αέριο: Μόρια δεν αλληλεπιδρούν καθόλου μεταξύ τους:

$$\mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = 0 \quad (1.2.40)$$

Ολοκλήρωση απεικονίσεων γίνεται

$$Z^{ig}(N, V, T) = \int d\underline{r}^N = V^N \quad (1.2.41)$$

Κανονική συνάρτηση διαμερισμού γίνεται

$$Q^{ig}(N, V, T) = \frac{[q^{int}]^N}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N \quad (1.2.42)$$

Καταστατική Εξίσωση

Από την (1.2.31),

$$P^{ig} = k_B T \left. \frac{\partial \ln(V^N)}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$\underline{P V = N k_B T = \overset{\text{αριθμός moles}}{n} R T} \quad (1.2.43)$$

Ενέργεια Helmholtz

$$\begin{aligned} A^{ig}(N, V, T) &= -k_B T \ln Q^{ig}(N, V, T) = -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left(\frac{q^{int} V}{\Lambda^3}\right)^N \right\} = \\ &= -k_B T \left\{ N \ln \left(\frac{q^{int} V}{\Lambda^3}\right) - \ln(N!) \right\} \end{aligned}$$

Προσέγγιση Stirling: $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$

$$A^{ig}(N, V, T) = -k_B T \left\{ N \ln \left(\frac{q^{int} V}{N \Lambda^3}\right) - N \right\}$$

$$\underline{A^{ig}(N, V, T) = N k_B T \left[-1 + \ln \left(\frac{1}{q^{int}} \rho \Lambda^3\right) \right]} \quad (1.2.44)$$

όπου $\rho = \frac{N}{V} = \text{μοριακή πυκνότητα}$

Χημικό δυναμικό

Συνδυάζοντας (1.2.42) και (1.2.43)

$$\mu^{ig} = \frac{G^{ig}}{N} = \frac{A^{ig} + P^{ig}V}{N} = k_B T \left[-1 + \ln \left(\frac{1}{q^{int}} \rho \Lambda^3 \right) + 1 \right]$$

$$\underline{\mu^{ig}(\rho, T) = k_B T \ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{q^{int}} \right)} \quad (1.2.45)$$

Παρατηρήσεις

- Η (1.2.45) ορίζει το χημικό δυναμικό ανά μόριο. Το χημικό δυναμικό ανά mole λαμβάνεται με πηλίδο επί N_{Av} (χρήση R αντί k_B)
- Η (1.2.45) ορίζει ένα απόλυτο χημικό δυναμικό (δεν απαιτείται να καθορίσει κανείς κατάσταση αναφοράς), βασισμένο σε απόλυτες τιμές ενέργειας (ενέργεια = 0 όταν δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση και καμιά κίνηση), και εντροπίας (εντροπία 0 υπό τις συνθήκες που ορίζει ο τρίτος νόμος).
- Για μονατομικό ιδανικό αέριο, η (1.2.45) γίνεται $\mu^{ig}(\rho, T) = k_B T \ln(\rho \Lambda^3)$.

Εσωτερική ενέργεια

$$\underline{U^{ig} = \left. \frac{\partial(BA)}{\partial \beta} \right|_{N,V} = N k_B T \left[\frac{3}{2} + T \frac{d \ln q^{int}}{dT} \right]} \quad (1.2.46)$$

U^{ig} εξαρτάται μόνον από T

ο μόνος όρος για μονατομικό ιδ. αέριο
(3 μεταφορικοί βαθμοί ελευθερίας)

Μοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

$$\underline{C_V^{ig} = \left. \frac{\partial U^{ig}}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} R + R \left[2T \frac{d \ln q^{int}}{dT} + T^2 \frac{d^2 \ln q^{int}}{dT^2} \right]} \quad (1.2.47)$$

καθορίζεται από εσωτερική δομή μοριακή
Συνάρτηση της T .

Αφετηρία για υπολογισμό θερμοχωρητικότητας
από φασματοσκοπικά δεδομένα (συχνότητες ταλαντώσεων
και περιστροφής υπεισέρχονται σε q^{int})

Εντροπία

$$S^{ig} = \frac{U^{ig} - A^{ig}}{T} = N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln(p \Lambda^3) + \left(\ln q^{int} + T \frac{d \ln q^{int}}{dT} \right) \right] \quad (1.2.48)$$

Για μονατομικό ιδανικό αέριο (π.χ. αργό), η μοριακή εντροπία λαμβάνεται σαν

$$S^{ig} = R \left[\frac{5}{2} - \ln(p \Lambda^3) \right] \quad \text{ή, σε διαστατική μορφή,}$$

$$S^{ig} = R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P - 1.1645 \right] \quad (1.2.49)$$

με M = μοριακό βάρος σε g/mol

T = θερμοκρασία σε K

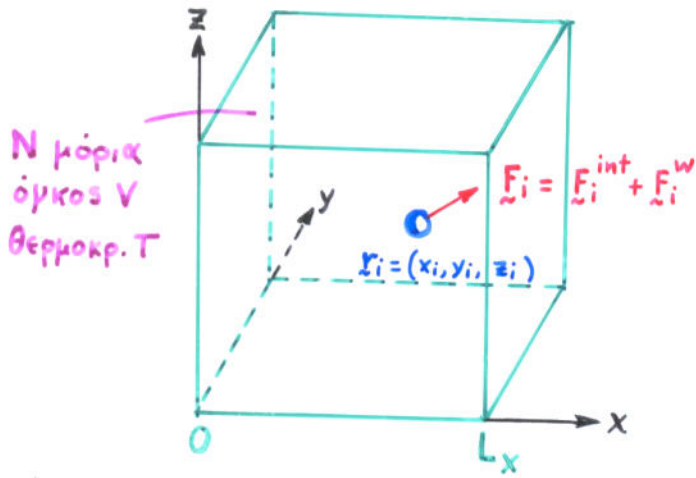
P = πίεση σε atm.

(Εξίσωση Sackur-Tetrode)

Η Πίεση σαν Μέση Τιμή Στατιστικού Συνόλου.

Θεώρημα virial του Clausius

Έκφραση της πίεσης ρευστού σαν μέσης τιμής μίας συνάρτησης της μικροσκοπικής του απεικόνισης που περιλαμβάνει τις αποστάσεις και δυνάμεις μεταξύ μορίων



Εξίσωση κίνησης μορίου i

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_{i,x} \quad (1.2.50)$$

(παρομοίως για y_i, z_i)

όπου $\underline{F}_i = (F_{i,x}, F_{i,y}, F_{i,z})$ η

συνολική δύναμη επί του μορίου i

(1.2.50) =>

$$\Rightarrow x_i F_{i,x} = m_i x_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(m_i x_i \frac{dx_i}{dt} \right) - m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2$$

ταχύτητα $\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_{i,x}}{m_i}$

Αθροίζοντας από $i=1$ έως N και παίρνοντας τη μέση τιμή ως προς χρόνο:

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x} \right\rangle_t = \left\langle \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right\rangle_t - \left\langle \sum_i \frac{p_{i,x}^2}{m_i} \right\rangle_t \quad (1.2.51)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της μέσης τιμής $\langle \rangle_t$, ο πρώτος όρος στο δεξιά μέλος της (1.2.51) γίνεται:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right\rangle_t &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left[\sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right] dt = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \left[\sum_i (x_i p_{i,x}) \right] dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\{ \left[\sum_i x_i p_{i,x} \right]_\tau - \left[\sum_i x_i p_{i,x} \right]_0 \right\} \end{aligned} \quad (1.2.52)$$

Η ποσότητα $p_{i,x}$ είναι φραγμένη (άπειρη ορμή αδύνατη).

Επίσης, η ποσότητα x_i είναι φραγμένη (μόριο εντός δοχείου, $0 \leq x_i \leq L_x$)

Συνεπώς το δεξιά μέλος της (1.2.52) είναι 0, και

$$\left\langle \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right\rangle_t = 0 \quad (1.2.53)$$

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της (1.2.51) γράφεται:

$$\left\langle \sum_i \frac{p_{i,x}^2}{m_i} \right\rangle_t = \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle_t = \frac{2}{3} \left\langle \mathcal{K} \right\rangle_t \stackrel{\substack{\text{Εργασιμή υπόθεση,} \\ \text{Θεώρημα ισοκατανομής}}}{=} \frac{2}{3} 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

ισοτροπία ρευστού:
 $\langle p_{i,x}^2 \rangle = \langle p_{i,y}^2 \rangle = \langle p_{i,z}^2 \rangle$
 αλλά $p_i^2 = p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2$

↑
 κινητική
 ενέργεια

$$\text{ή} \quad \left\langle \sum_i \frac{p_{i,x}^2}{m_i} \right\rangle_t = N k_B T \quad (1.2.54)$$

Συνδυάζοντας (1.2.51), (1.2.53), (1.2.54):

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x} \right\rangle_t = -N k_B T \quad (1.2.55)$$

Γράφοντας χωρόμοιες εξισώσεις κατά μήκος των αξόνων y και z , και αθροίζοντας,

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \right\rangle = -N k_B T \quad (1.2.56)$$

ΟΡΙΣΜΟΣ: $\frac{1}{3} \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i = \text{"total virial"}$

Δύναμη \underline{F}_i πάνω στο μόριο i αποτελείται από δύο συνεισφορές:

\underline{F}_i^w , δύναμη πάνω σε i ασκούμενη από τοιχώματα δοχείου

\underline{F}_i^{int} , δύναμη πάνω σε i λόγω αλληλεπιδράσεων με άλλα μόρια ρευστού.

$$\underline{F}_i = \underline{F}_i^{int} + \underline{F}_i^w \quad (1.2.57)$$

Χρησιμοποιώντας αυτή την ανάλυση, η (1.2.56) δίνει

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i^{int} \right\rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i^w \right\rangle = -N k_B T$$

ΟΡΙΣΜΟΣ:

"internal virial"
 \mathcal{W}^{int}

"wall virial"

Κατά μήκος άξονα x (από εζ. 1.2.55):

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^w \right\rangle + \left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^{int} \right\rangle = -Nk_B T \quad (1.2.58)$$

Στα περισσότερα φυσικά συστήματα οι δυνάμεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων είναι μικρής εμβέλειας, δηλ. επενεργούν επί του μορίου μόνον εφόσον αυτό βρίσκεται σε απόσταση μικριών μόνο μοριακών διαμέτρων από το τοίχωμα.

Κατά συνέπεια, τα μόρια που σπυροσφهران στον όρο wall virial, σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή, έχουν συντεταγμένες που μακροσκοπικά συμπίπτουν με $x_i=0$ ή $x_i=L_x$ (όρια δοχείου).

Τότε,

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^w \right\rangle = L_x \left\langle \sum_i F_{i,x}^w \right\rangle_{x=L_x} = L_x \left(- \underset{\substack{\uparrow \\ \text{μακροσκοπική} \\ \text{πίεση} \\ \text{ρευστού}}}{P} L_y L_z \right) = -PV \quad (1.2.6)$$

μέση δύναμη ασκούμενη από το τοίχωμα σε θέση L_x πάνω στο ρευστό
μακροσκοπική πίεση ρευστού

Συνδυάζοντας (1.2.58) και (1.2.59)

$$PV = Nk_B T + \left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^{int} \right\rangle \quad (1.2.62)$$

ή, χρησιμοποιώντας και τις τρεις διευθύνσεις του χώρου,

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i^{int} \right\rangle = Nk_B T + \left\langle W^{int} \right\rangle \quad (1.2.63)$$

"ΘΕΩΡΗΜΑ VIRIAL"

Προφανώς το θεώρημα ικανοποιείται στην περίπτωση ενός τελείου αερίου.

Αν οι αλληλεπιδράσεις θεωρηθούν προσθετικές κατά ζεύγη (pairwise additive),

τότε $\underline{F}_i^{int} = \sum_{j \neq i} \underline{F}_{ij}$ ← δύναμη πάνω σε μόριο i λόγω μορίων j

$$\underline{F}_{ji} = -\underline{F}_{ij} \quad (\delta\rho\alpha\sigma\eta\text{-}\alpha\pi\tau\iota\delta\rho\alpha\sigma\eta)$$

και η (1.2.63) μπορεί να γραφτεί περαιτέρω σαν:

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \underline{F}_{ij} \right\rangle \quad (1.2.64)$$

αθροισμα πάνω σε όλα τα ζεύγη μορίων

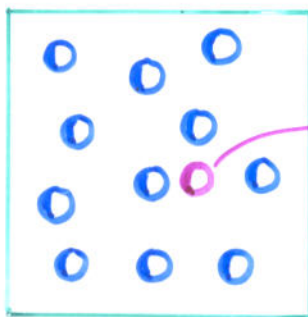
Χημικό Δυναμικό σαν Μέση Τιμή στο Κανονικό Στατιστικό Σύστημα.

Μέθοδος Ενθέσεως Δοκιμαστικού Σωματιδίου του Widom

ΣΤΟΧΟΣ: Έκφραση του χημικού δυναμικού σαν μέση τιμή μιας "μηχανικής" ποσότητας χαρακτηριστικής της απεικόνισης ενός μοριακού συστήματος.

(Widom, B. J.Chem.Phys. 1963, 39, 2808 ; J.Phys.Chem. 1982, 86, 869)

Μέθοδος υπολογισμού του χημικού δυναμικού με μεγάλη σημασία σε μοριακές προσομοιώσεις.



N σωματίδια
 V, T

δοκιμαστικό
σωματίδιο

Για ρευστό N σωματιδίων (μορίων)
σε όγκο V και θερμοκρασία T :

$$A(N, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N, V, T) \quad (1.2.65)$$

Αν θεωρήσουμε $(N+1)$ σωματίδια
σε όγκο V και θερμοκρασία T :

$$A(N+1, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N+1, V, T) \quad (1.2.66)$$

Αφαιρώντας κατά μέλη, και επικαλούμενοι την (1.3.42),

$$\begin{aligned} A(N+1, V, T) - A(N, V, T) &= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{Q(N+1, V, T)}{Q(N, V, T)} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{[q^{int}]^{N+1}}{(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}} \frac{N! \Lambda^{3N}}{[q^{int}]^N} \frac{Z(N+1, V, T)}{Z(N, V, T)} \right\} = \\ &= k_B T \ln \left[\frac{(N+1) \Lambda^3}{V q^{int}} \right] - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} \right\} \end{aligned} \quad (1.2.67)$$

Συγκεντρώνουμε την ερώση μας στο λόγο ολοκληρωμάτων απεικόνισης που εμφανίζεται στο δεύτερο όρο της (1.2.67).

$$\frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} = \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{V}_{N+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1})] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_{N+1}}{V \int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (1.2.68)$$

Μπορούμε να γράψουμε

$$\mathcal{V}_{N+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1}) = \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \mathcal{V}_{\text{test}}(\mathbf{r}_{N+1}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.2.69)$$

↑ Δυναμική ενέργεια N+1 μορίων στις θέσεις $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1}$ λόγω αλληλεπιδράσεών τους
 ↑ Δυναμική ενέργεια N μορίων στις θέσεις $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ λόγω αλληλεπιδράσεών τους
 ↑ Ενέργεια που αισθάνεται το μόριο (N+1) στη θέση \mathbf{r}_{N+1} λόγω των αλληλεπιδράσεών του με τα μόρια 1, 2, ..., N στις θέσεις $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$

Επομένως:

$$\frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} = \frac{\int d\mathbf{r}_{N+1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{test}}(\mathbf{r}_{N+1}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]}{\int d\mathbf{r}_{N+1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]} \quad (1.2.70)$$

Το δεξιό μέλος της (1.2.70) είναι μια μέση τιμή ως προς όλες τις θέσεις των N αλληλεπιδρώντων μορίων και ως προς όλες τις θέσεις του προστιθέμενου μορίου. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ως προς την οποία λαμβάνεται η μέση τιμή είναι ο παράγοντας Boltzmann της ενέργειας αλληλεπιδράσεως των N μορίων, αλλά δεν εξαρτάται από τη θέση του προστιθέμενου μορίου. Η διαδικασία στην οποία αντιστοιχεί η λήψη μέσης τιμής στην (1.2.70) είναι η εξής: Παίρνουμε μια τυχαία απεικόνιση των N αλληλεπιδρώντων μορίων σε όγκο V και θερμοκρασία T, από την κατανομή απεικονίσεων του κανονικού στατιστικού συνόλου. Στην απεικόνιση προσθέτουμε ένα "δοκιμαστικό" μόριο (N+1) σε ένα τυχαίο σημείο του συστήματος. Το προστιθέμενο μόριο "αισθάνεται" τα N "πραγματικά" μόρια, αλλά δεν γίνεται αισθητό απ' αυτά, και κατά συνέπεια δεν επηρεάζει την κατανομή τους στο χώρο απεικονίσεων. Είναι, δηλαδή, ένα "μόριο-φάντασμα" (ghost molecule).

$$\frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} = \langle \exp(-\beta V^{\text{test}}) \rangle \quad (1.2.71)$$

↖ μέση τιμή ως προς όλες τις απειμονίες των N πραγματικών μορίων και ως προς όλες τις θέσεις ενθέσεως του προστιθέμενου, "δοκιμαστικού" μορίου

Θεωρούμε τώρα το αριστερό μέλος της (1.2.67) στο θερμοδυναμικό όριο, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = \rho = \text{σταθ.}$ Σ' αυτό το όριο,

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} [A(N+1, V, T) - A(N, V, T)] &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} \left[\frac{A(N+1, V, T) - A(N, V, T)}{(N+1) - N} \right] = \\ &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} \left\{ \frac{\partial A}{\partial N} \Big|_{T, V} \right\} = \mu(\rho, T) \end{aligned} \quad (1.2.72)$$

χημικό δυναμικό ανά μόριο

Επίσης, ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους της (1.2.67), συνδυάζοντας και με την (1.2.45), γίνεται

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} \left\{ k_B T \ln \left[\frac{(N+1) \Lambda^3}{V q^{\text{int}}} \right] \right\} = k_B T \ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{q^{\text{int}}} \right) = \mu^{\text{id}}(\rho, T) \quad (1.2.73)$$

χημικό δυναμικό που θα είχε το ρευστό υπό την ίδια πυκνότητα και θερμοκρασία, αν συμπεριφερόταν σαν ιδανικό αέριο (αν, δηλαδή, μηδενίζονταν όλες οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις)

Συνδυάζοντας (1.2.67), (1.2.71), (1.2.72), (1.2.73):

$$\mu(\rho, T) - \mu^{\text{id}}(\rho, T) \equiv \mu^{\text{ex}}(\rho, T) = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta V^{\text{test}}) \rangle$$

ΘΕΩΡΗΜΑ WIDOM

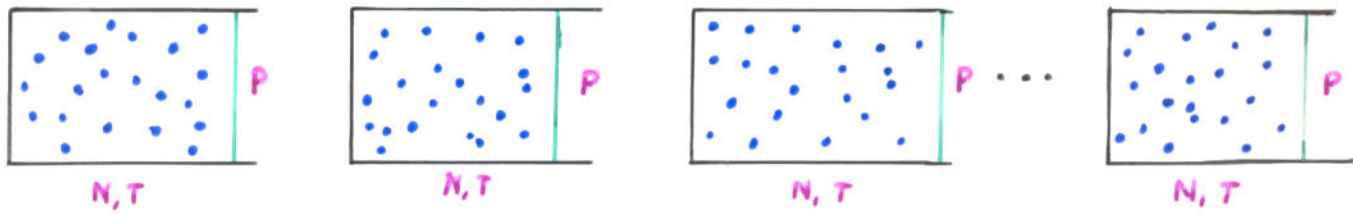
Δίνει μία άμεση φυσική σήκασια στο χημικό δυναμικό.

(1.2.74)

1.2.4. ΙΣΟΘΕΡΜΟ - ΙΣΟΒΑΡΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ

(Isothermal - Isobaric Ensemble)

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ: Υλικό σύστημα υπό μακροσκοπικούς περιορισμούς σταθερού αριθμού μορίων N , πίεσης P , θερμοκρασίας T .



Όγκος διακυμαίνεται

Χώρος φάσεων συναπαρτίζεται από τα μεταβλητές

$$\underbrace{\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots, \tilde{p}_N}_{\text{χώρος ορμών}}, \underbrace{\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \dots, \tilde{q}_N, V}_{\text{χώρος απεικονίσεων}}$$

Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho^{NPT}(\tilde{p}^N, \tilde{q}^N; V) = \frac{\exp[-\beta[\mathcal{H}(\tilde{p}^N, \tilde{q}^N; V) + PV]]}{Q_{NPT}(N, P, T)} \quad (1.2.75)$$

Συνάρτηση διαμερισμού ισοθέρμου-ισοβαρής στατιστ. συνόλου

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int d\tilde{p}^N d\tilde{q}^N \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\tilde{p}^N, \tilde{q}^N; V) + PV]\} \quad (1.2.76)$$

ολοκλήρωμα ως προς όλους τους όγκους $V(0 \text{ έως } \infty)$
 ολοκλήρωμα ως προς όλες τις μοριακές ορμές, ολοκλήρωμα ως προς όλες τις απεικονίσεις μορίων μέσα σε όγκο V .

όπου $V_0 =$ ποσότητα με μονάδες όγκου, εισαγόμενη για την αδιάστατοποίηση της Q_{NPT} .

Παρατήρηση: $Q_{NPT} = \frac{1}{V_0} \int dV \exp(-\beta PV) Q(N, T; V)$ (1.2.77)
 λιανική συνάρτηση διαμερισμού.

Σύνδεση με θερμοδυναμική:

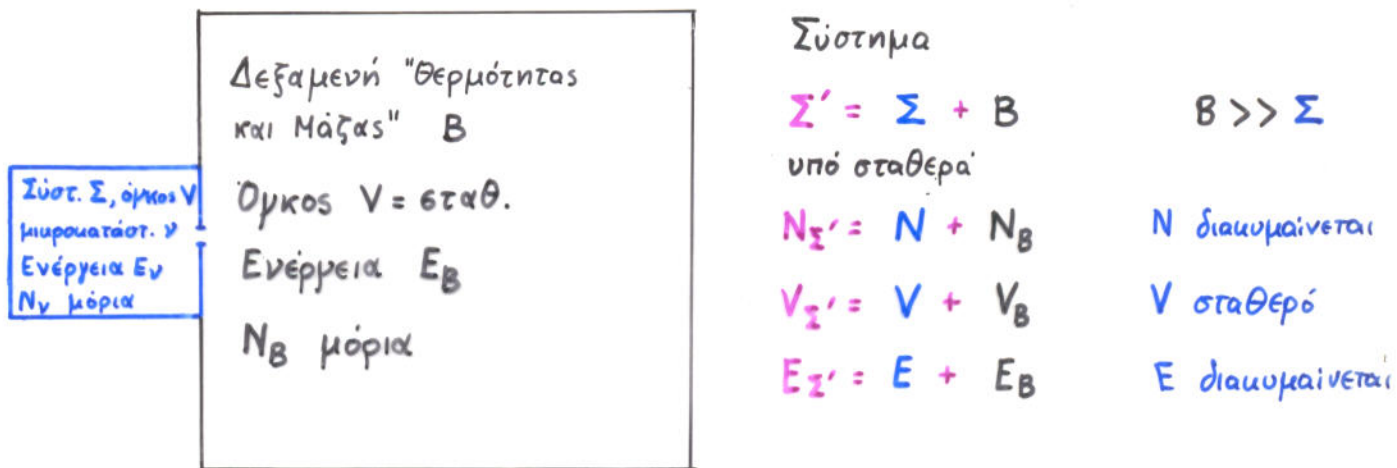
$$\beta G(N, P, T) = -\ln Q_{NPT}(N, P, T) \quad (1.2.78)$$

↑
Ενέργεια Gibbs

1.4. ΤΟ ΜΕΓΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (ΜΝΤ) (Grand Canonical Ensemble)

Περιγραφή της κατανομής μικροκαταστάσεων ενός ανοικτού υλικού συστήματος δεδομένου όγκου, που μπορεί ν' ανταλλάξει ενέργεια και μάζα (μόρια) με το περιβάλλον του.

1.4.1. Εξαγωγή της Κατανομής Πιθανοτήτων των Μικροκαταστάσεων από το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο



Καθορισμός μικροκατάστασης για το Σ περιλαμβάνει καθορισμό των N, E.

Εστω ότι σύστημα Σ βρίσκεται σε συγκεκριμένη κατάσταση ν, χαρακτηριζόμενη από N_ν, E_ν.

Αριθμός μικροκαταστάσεων προστός στο **ολό σύστημα Σ'** υπ' αυτές τις συνθήκες:

$$W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, V_B, E_{\Sigma'} - E_{\nu}) \quad \text{ή, για συντομία,} \quad W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, E_{\Sigma'} - E_{\nu})$$

Ολικό σύστημα Σ' είναι απομονωμένο, άρα περιγράφεται από το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο. Όλες οι μικροκαταστάσεις του Σ' είναι ισοπίθανες, καθεμιά με πιθανότητα $\frac{1}{W_{\Sigma'}(N_{\Sigma'}, V_{\Sigma'}, E_{\Sigma'})}$

Πιθανότητα ότι το Σ βρίσκεται στην κατάσταση ν:

$$P_{\nu} = \frac{W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, E_{\Sigma'} - E_{\nu})}{W_{\Sigma'}(N_{\Sigma'}, V_{\Sigma'}, E_{\Sigma'})} = \text{const.} \cdot W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, E_{\Sigma'} - E_{\nu}) \quad (1.4.1)$$

Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι $B \gg \Sigma$

$$P_\nu = \text{σταθ. } W_B(N_\Sigma', E_\Sigma') \exp[\ln W_B(N_\Sigma' - N_\nu, E_\Sigma' - E_\nu) - \ln W_B(N_\Sigma', E_\Sigma')] =$$

$$= \text{σταθ}' \exp\left[-E_\nu \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B}\right]_{N_B=N_\Sigma', V_B} - N_\nu \frac{\partial \ln W_B}{\partial N_B}\bigg|_{E_B=E_\Sigma', V_B} \quad (1.4.2)$$

Απο τη θεωρητική θεμελίωση του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου,

$$\left(\frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B}\right)_{N_B, V_B} = \frac{1}{k_B T_B} \leftarrow \begin{array}{l} \text{θερμοκρασία} \\ \text{δεξαμενής} \end{array} \quad (1.2.10)$$

Επίσης, θέτουμε

$$\left(\frac{\partial \ln W_B}{\partial N_B}\right)_{E_B, V_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right)_{E_B, V_B} = - \frac{\mu_B}{k_B T_B} \leftarrow \begin{array}{l} \text{χημικό} \\ \text{δυναμικό} \\ \text{ανά μόριο} \end{array} \quad (1.4.3)$$

{ ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η εφ. (1.4.3) είναι συνεπής με τη μακροσκοπική θερμοδυναμική: Για ένα σύστημα αποτελούμενο από μία καθαρή ουσία, $dU = TdS - PdV + \mu dn \Rightarrow$
 $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U, V} = - \frac{\mu}{T}$. Το χημικό δυναμικό της στατιστικής μηχανικής είναι απόλυτο, αντι να ορίζεται ως προς κάποια κατάσταση αναφοράς, και εκφράζεται ανά μόριο, αντι ανά γραμμομόριο. }

Οι ποσότητες T_B, μ_B χαρακτηρίζουν τη δεξαμενή.

Θέτοντας $T_B = T = \frac{1}{k_B \beta}$, $\mu_B = \mu$, η κατανομή πιθανοτήτων μικροκαταστάσεων

του Σ γίνεται:

$$P_\nu^{\text{HVT}} = \text{σταθ}' \exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu], \text{ ή}$$

$$\text{Πιθανότητα } P_\nu^{\text{HVT}} = \frac{\exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu]}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (1.4.4)$$

$$\text{όπου } \Xi(\mu, V, T) = \sum_\nu \exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu] \quad \begin{array}{l} \text{ΜΕΓΑΛΗ} \\ \text{ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ} \\ \text{ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΟΥ} \end{array} \quad (1.4.5)$$

αθροισμα για όλους τους δυνατούς αριθμούς σωματιδίων N_ν και για όλες τις κβαντικές μικροκαταστάσεις που είναι προσιτές στο σύστημα για κάθε ν .

(Grand Partition Function)

Κλασική Θεμελίωση

Μικροαπόσταση προσδιορίζεται από $N, \underline{q}^N, \underline{p}^N$

Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας:

$$\begin{aligned} \rho^{\text{MVT}}(\underline{q}^N, \underline{p}^N; N) &= \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \frac{1}{h^{3N} N!} \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N) + \beta \mu N] = \\ &= \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \frac{1}{h^{3N} N!} z^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N)] \quad (1.4.6) \end{aligned}$$

όπου

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{q}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N) + \beta \mu N] =$$

όλος ο χώρος φάσεων
που είναι προστός
σε N σωματίδια

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int d\underline{q}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N)] =$$

όλος ο χώρος φάσεων
που είναι προστός
σε N σωματίδια

(1.4.7)

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(N, V, T)$$

↪ κανονική συνάρτηση διαμερισμού

και $z = \exp(\beta \mu) = \text{"ενεργότητα"}$ (πρβλ. $\mu - \mu^0 = RT \ln G$ σε μακροσκοπική θερμοδ.)
(1.4.8)

1.4.2. Σύνδεση με τη Θερμοδυναμική

Ορισμός: $\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)$: **ΜΕΓΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟ**
(Grand Potential)

Σε ένα ομογενές σύστημα,

$$\underline{-PV = \Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)} \quad (1.4.9)$$

[Έκφραση συνεπής με τη μακροσκοπική Θερμοδυναμική: Στο θερμοδυναμικό όριο ένας από τους όρους της (1.4.7) γίνεται κυρίαρχος, και

$$-k_B T \ln \Xi(\mu, V, T) = -k_B T \langle N \rangle \ln z - k_B \ln Q(\langle N \rangle, V, T) = -N\mu + A = -G + A = -PV]$$

Μέσος αριθμός μορίων στο σύστημα:

$$\langle N \rangle_{\mu, V, T} = \sum_{\nu} P_{\nu}^{\mu, V, T} N_{\nu} = z \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right|_{V, T} = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (1.4.10)$$

Απαλείφοντας το μ μεταξύ των (1.4.9) και (1.4.10) καταλήγει κανείς σε μία σχέση ανάμεσα σε $\langle N \rangle/V$, P , T , δηλ. στην καταστατική εξίσωση.

$$\text{Ενέργεια Gibbs: } G = \langle N \rangle \mu = \langle N \rangle k_B T \ln z = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right|_{T, V} \quad (1.4.11)$$

$$\text{Ενέργεια Helmholtz: } A = G - PV = \langle N \rangle \mu - k_B T \ln \Xi = k_B T \left[\left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right|_{T, V} - \ln \Xi \right] \quad (1.4.12)$$

Θεμελίωση για σύστημα με n συστατικά

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$$

N, N_1, \dots, N_n διακυμαίνονται.

μ_1, \dots, μ_n διατηρούνται σταθερά.

$$\rho^{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, V, T}(\underline{r}^N, \underline{p}^N, N_1, N_2, \dots, N_n) =$$

$$= \frac{1}{\Xi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, V, T)} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N, N_1, N_2, \dots, N_n) + \beta(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_n N_n)}}{h^{3N} N_1! N_2! \dots N_n!} \quad (1.4.13)$$

όπου

$$\Xi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, V, T) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_n=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N_1! N_2! \dots N_n!} \int d\underline{r}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N, N_1, \dots, N_n) + \beta(\mu_1 N_1 + \dots + \mu_n N_n)] \quad (1.4.14)$$

1.4.3. Διακυμάνσεις Πυκνότητας στο Μέγα Κανονικό Στατιστικό Σύστημα

Διασπορά στον αριθμό μορίων σε σύστημα είναι συστατικού (όλες οι μέσες τιμές υπολογίζονται υπό σταθερά μ, V, T).

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (1.4.15)$$

$$\text{Από την εξίσωση (1.4.10), } \langle N \rangle = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (1.4.10)$$

$$\begin{aligned} \text{άρα } \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} &= \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{T, V} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right] \right|_{T, V} = \\ &= \beta \left[\left. \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{\beta, V} - \left\{ \left. \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right|_{\beta, V} \right\}^2 \right] \quad (1.4.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Αλλά } \Xi &= \sum_V \exp[-\beta E_V + \beta \mu N_V], \text{ άρα } \left. \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{\beta, V} = \beta^2 \frac{\sum_V N_V^2 \exp[-\beta E_V + \beta \mu N_V]}{\sum_V \exp[-\beta E_V + \beta \mu N_V]} \\ \text{ή } \frac{1}{\beta^2} \left. \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{\beta, V} &= \langle N^2 \rangle \quad (1.4.17) \end{aligned}$$

Χρησιμοποιώντας τις (1.4.10) και (1.4.17) μέσα στην (1.4.16), παίρνουμε

$$\left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \beta [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2] \quad (1.4.18)$$

Το αριστερό μέλος της (1.4.18) μπορεί να υπολογιστεί από τη μακροσκοπική θερμοδυναμική:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} &= \frac{N_{Av}^2}{\left[\frac{\partial(\mu N_{Av})}{\partial(\frac{\langle N \rangle}{N_{Av}})} \right]_{T, V}} = \frac{N_{Av}^2}{\left[\frac{\partial(-s + \mu + v p)}{\partial n} \right]_{T, V}} = \frac{N_{Av}^2}{v \left. \frac{\partial p}{\partial n} \right|_{T, V}} = \\ &= - \frac{N_{Av}^2 \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_{T, n}}{v \left. \frac{\partial v}{\partial n} \right|_{T, p}} = - \frac{N_{Av}^2}{v} \frac{n \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T}{v} = \frac{\langle N \rangle^2}{v n} \underbrace{\left[- \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \right]}_{\kappa_T} \end{aligned}$$

v : μοριακός όγκος, m^3/mol

s : μοριακή εντροπία, $J/(mol K)$

n : αριθμός mol

V : ολικός όγκος, m^3

κ_T : κωθέρμος συντελεστής συμπιεστότητας

και τελικά

$$\left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad (1.4.19)$$

ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ
(isothermal compressibility)

Συνδυάζοντας (1.4.15), (1.4.18), (1.4.19):

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T, \text{ ή}$$

μια εντατική
θερμοδυναμική ιδιότητα

$$\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle^{1/2}}{\langle N \rangle} \equiv \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle^{1/2}}{\langle N \rangle} = \frac{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]^{1/2}}{\langle N \rangle} = \left(\frac{R T}{V} \kappa_T \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\langle N \rangle^{1/2}}$$

$$\text{(ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ)} \quad (1.4.20)$$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ από (1.4.20)

- $\kappa_T > 0$ για ένα θερμοδυναμικά ευσταθές σύστημα.

- Ο λόγος $\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle^{1/2}}{\langle N \rangle}$ τείνει προς το 0 στο θερμοδυναμικό όριο:

Η κατανομή τιμών του N εμφανίζει ένα εξαιρετικά οξύ μέγιστο στο $\langle N \rangle$, και η θεωρητική θεμελίωση του μεγάλου κανονικού στατιστικού συνόλου δίνει τα ίδια αποτελέσματα με αυτήν του κανονικού στατιστ. συνόλου.

- Διακύμανση μοριακής πυκνότητας: $\langle (\delta \rho)^2 \rangle^{1/2} = \rho \left(\frac{k_B T}{V} \kappa_T \right)^{1/2} \quad (1.4.21)$

Στο κρίσιμο σημείο μιας καθαρής ουσίας, $\kappa_T \rightarrow \infty$

Διακυμάνσεις πυκνότητας μέσα σε ένα ρευστό αυξάνονται χωρίς όριο καθώς προσεγγίζουμε το κρίσιμο σημείο \rightarrow έντονη σκέδαση ορατού φωτός.

(Critical Opalescence)

όγκος συστήματος \downarrow διακύμανση διηλ. σταθερής

$$\left\{ \text{Ερμηνεία: Σκέδαση κατά Rayleigh: } \frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{\pi^2 V^2 \langle (\delta \epsilon)^2 \rangle}{2 \lambda^4} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{R^2} \right.$$

$$\text{Αλλά } \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = A \rho \text{ (Clausius-Mosotti)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle (\delta \epsilon)^2 \rangle = \frac{(\epsilon - 1)^2 (\epsilon + 2)^2}{9} \frac{\langle (\delta \rho)^2 \rangle}{\rho^2}$$

$$\text{επομένως } \frac{1}{I_0} (\text{Σκέδαση. Ισχύς}) = \int \frac{I(\theta)}{I_0} R^2 \sin \theta d\theta d\phi = \frac{8 \pi^3}{27 \lambda^4} (\epsilon - 1)^2 (\epsilon + 2)^2 k_B T V \kappa_T \left. \right\}$$

1.4.4. Εφαρμογή του Μεγάλου Κανονικού Στατιστικού Συνόλου: ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ ΒΕΤ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΟ ΣΤΡΩΜΑ.

Βιβλιογραφία

Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309

Hill, T.L. Statistical Mechanics, Mc Graw-Hill, 1956, Appendix 4.

Hill, T.L. J. Chem. Phys. 1946, 14, 263, 268

Η εξίσωση ΒΕΤ

Σύστημα: Αέριο / Στερεή επιφάνεια

Αέριο προσροφείται στην επιφάνεια, σχηματίζοντας περισσότερα του ενός μοριακά στρώματα.

Ισόθερμος: Μια έκφραση για την ροφημένη ποσότητα σαν συνάρτηση της πίεσης της αέριας φάσης, υπό δεδομένη θερμοκρασία.

$$\frac{c}{c_m} = \frac{b \left(\frac{P}{P_s} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_s} \right) \left(1 - \frac{P}{P_s} + b \frac{P}{P_s} \right)} \quad (1.4.22)$$

$(P < P_s)$

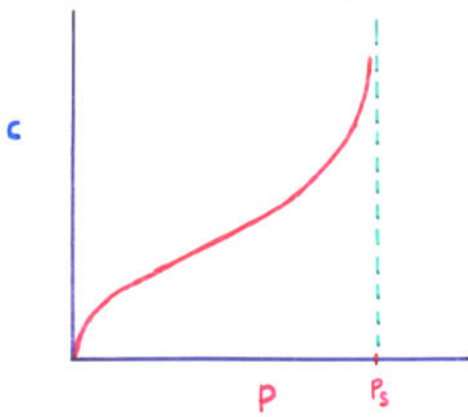
c : προσροφημένη ποσότητα αερίου ανά μονάδα μάζας προσροφίτου στερεού, mol/g

c_m : προσροφημένη ποσότητα που θ' αντιστοικούσε σε πλήρη κάλυψη της επιφάνειας από ένα μοριακό στρώμα (monolayer coverage) mol/g

P : πίεση αέριας φάσης

P_s : τάση ατμών του προσροφούμενου ρευστού σε κατάσταση κεκορεσμένου υγρού υπό την επιρροή της θερμοκρασίας.

Γενικό σχήμα ισόθερμου:



(Ισόθερμος τύπου II σε κατάσταση Brunauer)

Χρήση στον προσδιορισμό ειδικής επιφάνειας πορωδών στερεών:

- Μετρήσεις ροφημένης ποσότητας μη πολικών αερίων (π.χ. N_2, Ar) σε χαμηλές θερμοκρασίες (υγρού αζώτου), για κλίμακα πιέσεων $0.05 < \frac{P}{P_s} < 0.35$.
- Γραφική παράσταση μετρήσεων σε συνεταγμένες

$$\frac{P}{c(P_s - P)} \text{ ως προς } \frac{P}{P_s}$$

Σύμφωνα με ισόθερμο BET, η σχέση πρέπει να είναι γραμμική:

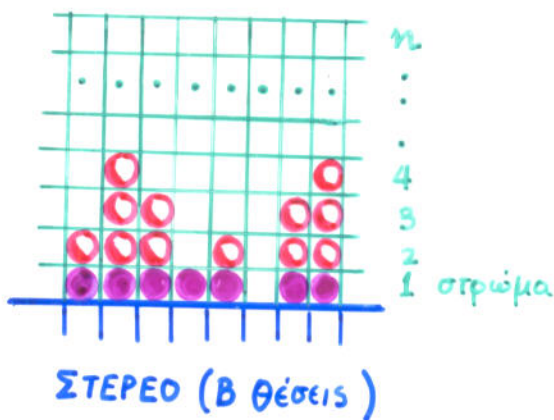
$$\frac{P}{c(P_s - P)} = \frac{1}{c_m b} \left[(b-1) \left(\frac{P}{P_s} \right) + 1 \right] \quad (1.4.23)$$

- Λήψη c_m, b από συντελεστή κλίσεως και τομή με άξονα τεταγμένων.
- Μετατροπή του c_m (mol ροφημένου ρευστού / g στερεού) σε ειδική επιφάνεια (cm^2 εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας ρόφησης / g στερεού), χρησιμοποιώντας μία ευτίμηση για το εμβαδό επιφάνειας που καταλαμβάνεται από ένα ροφημένο μόριο.

Η' αυτή τη μέθοδο, απόλυτες τιμές της ειδικής επιφάνειας μπορούν να ληφθούν με ωροσέλιση $\pm 20\%$.

Παραδοχές Μοντέλου

ΑΕΡΙΟ (μ, T)



1. Επιφάνεια στερεού συνίσταται από ένα σύνολο θέσεων ρόφησης (sorption sites) σε κανονική διάταξη. Όλες οι θέσεις είναι ίδιες.
2. Τα αέρια μόρια μπορούν να προσροφηθούν απ'ευθείας πάνω στην επιφάνεια, σχηματίζοντας το πρώτο στρώμα. Αέρια μόρια μπορούν επίσης να προσροφηθούν πάνω σε ήδη προσροφημένα μόρια, σχηματίζοντας τα στρώματα $2, \dots, n$ (θα υποθέσουμε προς το παρόν ότι μπορούν να σχηματισθούν μέχρι n προσροφημένα στρώματα).
3. Για τα προσροφημένα μόρια του στρώματος 1 δεν υπάρχει πλευρική αλληλεπίδραση άλλη εκτός από την απαίτηση ότι δύο μόρια δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια θέση. Στη στατιστικο-μηχανική ανάλυση, τα μόρια του πρώτου στρώματος θα θεωρηθούν σαν ανεξάρτητες οντότητες, η καθεμιά χαρακτηριζόμενη από μία μοριακή συνάρτηση διαμερισμού q_1 .
4. Στα στρώματα $2, 3, \dots, n$, τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μία φάση που έχει ιδιότητες παρόμοιες με ένα κευροσμένο υγρό σε θερμοκρασία T . Και αυτά τα μόρια θα θεωρηθούν σαν ανεξάρτητες οντότητες, η καθεμιά χαρακτηριζόμενη από μία μοριακή συνάρτηση διαμερισμού q_L . Η ποσότητα q_L είναι η ίδια για όλα τα μόρια στα στρώματα $2, \dots, n$.
5. Η πίεση είναι αρκετά χαμηλή, έτσι ώστε η αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί σαν ιδανική. Εάν τα μόρια του αερίου έχουν εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, χαρακτηρίζονται από μία εσωτερική συνάρτηση διαμερισμού q_G^{int} .

Θεωρητική Ανάλυση

Επιλέγεται το μέγα κανονικό σύσολο (ιδιαίτερα ευχέρές για εφαρμογές σε ρόφηση)

- Χημικό δυναμικό αερίου: μ .

Σημείωση:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{P_G \Lambda^3}{q_G^{int}} \right) = k_B T \ln \left(\frac{P \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \right) \quad (1.2.45)$$

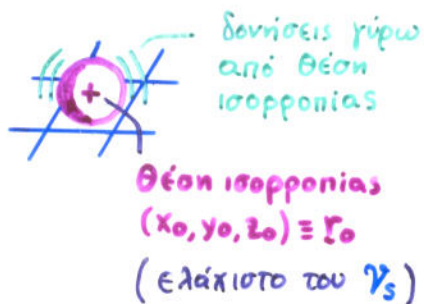
σύνδεση με πίεση αέριου φάσης

- Βάσει της απαίτησης ισορροπίας φάσεων, το ίδιο χημικό δυναμικό μ πρέπει να χαρακτηρίζει τη ροφημένη φάση.
- Συμμετρώνουμε την προσκή μας σε τμήμα της επιφάνειας που αποτελείται από B θέσεις ρόφησης.
- Η προροφημένη φάση έχει σταθερή χωρική ένταση (B, n), σταθερό χημικό δυναμικό μ , και σταθερή θερμοκρασία T . Το μέγα κανονικό σύσολο είναι εφαρμόσιμο.

Τι καθορίζει την συνάρτηση διαμερισμού q_i ?

- Για μόρια με εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, συμμετοχή από δονήσεις δεσμών και γωνιών δεσμών, περιστροφή διόρων γωνιών και ολική περιστροφή μορίων. (Παράγοντες που καθορίζουν την q_G^{int} . Οι τιμές αυτών των συντελεστών για τα ροφημένα μόρια μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές από ό,τι στο αέριο, λόγω του πεδίου που εξασκεύεται από το στερεό).
- Δυναμική ενέργεια ροφητικών αλληλεπιδράσεων (στερεό/ροφημένο μόριο)
- Συμμετοχή από δόνηση του κέντρου μάζας γύρω από τη θέση ισορροπίας του ροφημένου μορίου (απόρριπτη μεταφορική κίνηση πάνω στην επιφάνεια δεν είναι πλέον δυνατή, και αντ' αυτή το ροφημένο μόριο εκτελεί ταλαντώσεις περί μιά συγκεκριμένη θέση στο πλέγμα θέσεων της επιφάνειας).

π.χ. Για σφαιρικό μόριο χωρίς εσωτερική δομή, που κρατείται σε μία ⁷⁹ θέση από δυναμικό αλληλεπίδρασης $\mathcal{V}_S(r)$ με το στερεό:



Δυναμικό αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια γύρω από τη θέση ισορροπίας (x_0, y_0, z_0)

προσεγγίζεται ικανοποιητικά από το ανάπτυγμα

$$\mathcal{V}_S = \mathcal{V}_{S,0} + \frac{\partial \mathcal{V}_S}{\partial r} \Big|_{r_0} \cdot (r - r_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial x^2} \Big|_{r_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial y^2} \Big|_{r_0} (y - y_0)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial z^2} \Big|_{r_0} (z - z_0)^2$$

0 (\mathcal{V}_S έχει ελάχιστο στο r_0)

Η Χαμιλτονιανή του ροφημένου μορίου συνίσταται από τη δυναμική ενέργεια $\mathcal{V}_{S,0} < 0$ σὺν τις χαμιλτονιανές τριών ανεξάρτητων αρμονικῶν ταλαντωτῶν, με ιδιοσυχνότητες

$$\omega_x = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial x^2} \Big|_{r_0}}, \quad \omega_y = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial y^2} \Big|_{r_0}}, \quad \omega_z = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial z^2} \Big|_{r_0}}$$

Συνάρτηση διαμερισμού μορίου ροφημένου μέσα στο στρώμα l :

$$q_l = \exp(-\beta \mathcal{V}_{S,0}) \frac{\exp(-\beta \hbar \frac{\omega_x}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_x)} \frac{\exp(-\beta \hbar \frac{\omega_y}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_y)} \frac{\exp(-\beta \hbar \frac{\omega_z}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_z)} \quad (1.4.24)$$

{ Αν οι συχνότητες δυνάμεις είναι χαμηλές σε σχέση με την ποσότητα $\frac{k_B T}{\hbar}$, τότε

$$q_l = \exp(-\beta \mathcal{V}_{S,0}) \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \cdot \frac{1}{\omega_x \omega_y \omega_z}, \text{ κλασικό όριο}$$

Κατά παρόμοιο τρόπο, η συνάρτηση διαμερισμού q_L αντικατοπτρίζει το τοπικό περιβάλλον που "βλέπει" ένα μόριο που βρίσκεται στα υψηλότερα στρώματα της ροφημένης φάσης

Έκφραση της Μεγάλης Συνάρτησης Διαμερισμού

Έστωσαν N_1, N_2, \dots, N_n οι αριθμοί μορίων στα στρώματα $1, 2, \dots, n$ της ροφημένης φάσης. (Οι αριθμοί αυτοί διακυμαίνονται, ενώ το χημικό δυναμικό μ διατηρείται σταθερό). Για όλες τις φυσικά αποδεκτές απεικονίσεις,

$$0 \leq N_n \leq N_{n-1} \leq \dots \leq N_2 \leq N_1 \leq B$$

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \sum_{N_1=0}^B \sum_{N_2=0}^{N_1} \sum_{N_3=0}^{N_2} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \left\{ \frac{B!}{(B-N_1)! N_1!} \frac{N_1!}{(N_1-N_2)! N_2!} \dots \frac{N_{n-1}!}{(N_{n-1}-N_n)! N_n!} \right\} \times$$

διατάξεις N_1 μη αλληλεπιδρώντων μορίων πάνω σε B θέσεις ροφήσεως
διατάξεις N_2 μη αλληλεπιδρώντων μορίων πάνω σε N_1 υποκείμενα μόρια

$$\times q_1^{N_1} q_L^{N_2 + \dots + N_n} \exp[\beta(N_1 + N_2 + \dots + N_n)\mu]$$

κάθε ανεξάρτητο μόριο στο στρώμα 1 συνεισφέρει τη συνάρτηση διαμερισμού του, q_1
κάθε ανεξάρτητο μόριο σε ένα από τα στρώματα $2, \dots, n$ συνεισφέρει τη συνάρτηση διαμερισμού του, q_L
χημικό δυναμικό είναι παντού μ

(1.4.25)

Η $\Xi(\mu, B, n, T)$ μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά!

Έστω $q_L \exp(\beta\mu) = x$

(1.4.26)

$$\frac{q_1}{q_L} = \lambda$$

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \sum_{N_1=0}^B \sum_{N_2=0}^{N_1} \dots \sum_{N_{n-1}=0}^{N_{n-2}} \frac{B!}{(B-N_1)! N_1!} \frac{N_1!}{(N_1-N_2)! N_2!} \dots \frac{N_{n-1}!}{(N_{n-1}-N_n)! N_n!} (\lambda x)^{N_1} x^{N_2+\dots+N_n} \quad (1.4.27)$$

Εκτελούμε την εσωτερική άθροιση πρώτα:

$$\sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \frac{N_{n-1}!}{(N_{n-1}-N_n)! N_n!} x^{N_n} = \sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \binom{N_{n-1}}{N_n} x^{N_n} = (1+x)^{N_{n-1}} \quad \text{Διωνυμικό Θεώρημα}$$

Κατόπιν εκτελούμε την άθροιση ως προς N_{n-1} :

$$\sum_{N_{n-1}=0}^{N_{n-2}} \frac{N_{n-2}!}{(N_{n-2}-N_{n-1})! N_{n-1}!} x^{N_{n-1}} \underbrace{(1+x)^{N_{n-1}}}_{[x(1+x)]^{N_{n-1}}} = [1+x(1+x)]^{N_{n-2}} = (1+x+x^2)^{N_{n-2}}$$

...

Άθροιση ως προς N_2 δίνει:

$$\sum_{N_2=0}^{N_1} \frac{N_1!}{(N_1-N_2)! N_2!} x^{N_2} (1+x+x^2+\dots+x^{n-2})^{N_2} = (1+x+x^2+\dots+x^{n-1})^{N_1}$$

Τελευταία εκτελείται η εξωτερική άθροιση:

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \sum_{N_1=0}^B \frac{B!}{(B-N_1)! N_1!} (\lambda x)^{N_1} (1+x+x^2+\dots+x^{n-1})^{N_1} = [1+\lambda x(1+x+\dots+x^{n-1})]^B$$

ή

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \left[1 + \lambda x \left(\frac{1-x^n}{1-x} \right) \right]^B \quad (1.4.28)$$

Ο μέσος αριθμός προσοφημένων μορίων σε κατάσταση ισορροπίας μπορεί να βρεθεί [Εξίσ. 1.4.10] εάν

$$\langle N \rangle \equiv \langle N_1 + N_2 + \dots + N_n \rangle = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{B, n, T} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\frac{1}{\beta} \frac{\partial x}{x}} \right)_{B, n, T} = x \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial x} \right)_{B, n, T}$$

$$= x^B \left[1 + \lambda x \left(\frac{1-x^n}{1-x} \right) \right]^{-1} \lambda \frac{[-(n+1)x^n](1-x) + (x-x^{n+1})}{(1-x)^2} \quad \text{ή}$$

$$\frac{\langle N \rangle}{B} = \frac{\lambda x [1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)(1-x + \lambda x - \lambda x^{n+1})} \quad (1.4.29)$$

Η εξίσωση (1.4.29) είναι ουσιαστικά μία ισόθερμος ράφησης.

Εξ ορισμού,

$$\frac{\langle N \rangle}{B} = \frac{c}{c_m} \tag{1.4.30}$$

← ραφημένη ποσότητα
 ← ραφημένη ποσότητα που θ'αντιστοιχούσε σε πλήρη μονομοριακή κάλυψη

Όσον αφορά την ποσότητα x , μπορούμε να της δώσουμε μία πιο απτή ερμηνεία σύμφωνα με τους εξής συλλογισμούς:

Θεωρούμε πρώτα το μέσο αριθμό μορίων ραφημένων στο πρώτο στρώμα, $\langle N_1 \rangle$. Από τη μορφή (1.4.25) της μεγάλης συνάρτησης διαμερισμού είναι φανερό ότι

$$\langle N_1 \rangle = \frac{1}{\Xi} q_1 \left(\frac{\partial \Xi}{\partial q_1} \right)_{B, n, \mu, T, q_L} \stackrel{(1.4.28)}{=} \frac{1}{\Xi} \lambda \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} \right)_{x, B, n} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{x, B, n}$$

και, χρησιμοποιώντας την έκφραση (1.4.26) στην παραρήμεση,

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{B} = \frac{\lambda x (1-x^n)}{1-x + \lambda x - \lambda x^{n+1}} \tag{1.4.31}$$

Συνδυάζοντας (1.4.29) και (1.4.31):

$$\frac{\langle N \rangle}{\langle N_1 \rangle} = \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{(1-x)(1-x^n)} \tag{1.4.32}$$

Θεωρούμε, τώρα, το σύστημα καθώς η πίεση της αέριας φάσης τείνει προς την τάση υεωρεομένων ατμών, P_s , υπό σταθερή θερμοκρασία.

Σ' αυτό το όριο όλα τα στρώματα θα γεμίσουν με υεωρεομένο υγρό, και επομένως:

$$\begin{aligned} \text{Καθώς } P \rightarrow P_s, \quad \frac{\langle N \rangle}{\langle N_1 \rangle} &\stackrel{(1.4.32)}{=} n \Rightarrow 1 - (n+1)x^n + nx^{n+1} = n(1-x-x^n+x^{n+1}) \Rightarrow \\ &\Rightarrow 1-x^n = n(1-x) \Rightarrow (1-x) [1+x+\dots+x^{n-1} - n] = 0 \end{aligned}$$

Η μόνη πραγματική ρίζα της παραπάνω εξίσωσης ως προς x είναι η $x=1$.

Επομένως, Καθώς $P \rightarrow P_s$, $x \rightarrow 1$ (1.4.33)

Εξ ορισμού, όμως, του χ (Εξισ. 1.4.26, 1.2.45):

$$\chi = q_L \frac{P \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.34)$$

↑ συνάρτηση της T
← συνάρτηση της T

και στο όριο της (1.4.33) παίρνουμε

$$1 = q_L \frac{P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \Rightarrow q_L = \frac{k_B T q_G^{int}}{P_S \Lambda^3} \quad (1.4.35)$$

Η μοριακή συνάρτηση διαμερισμού q_L , λοιπόν, εκφράστηκε συναρτήσει κατ'αριθμολογία καθορισμένων ποσοτήτων. Συνδυάζοντας τις (1.4.34) και (1.4.35),

$$\chi = \frac{P}{P_S} < 1 \quad (1.4.36)$$

Εν όψει της (1.4.36), η εξίσωση της ισοθερμίας, (1.4.29), γράφεται απλούστερα σαν

$$\frac{c}{c_m} = \frac{\lambda \left(\frac{P}{P_S}\right) \left[1 - (n+1) \left(\frac{P}{P_S}\right)^n + n \left(\frac{P}{P_S}\right)^{n+1}\right]}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left[1 - \frac{P}{P_S} + \lambda \frac{P}{P_S} - \lambda \left(\frac{P}{P_S}\right)^{n+1}\right]}, \quad \lambda = \frac{q_L P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.37)$$

(ΕΞΙΣΩΣΗ ΒΕΤ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΣΕ n ΣΤΡΩΜΑΤΑ)

Αφήνοντας τον αριθμό των στρωμάτων $n \rightarrow \infty$, παίρνουμε από την (1.4.37) την απλούστερη ισοθερμία

$$\frac{c}{c_m} = \frac{b (P/P_S)}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left(1 - \frac{P}{P_S} + b \frac{P}{P_S}\right)}, \quad b \equiv \lambda = \frac{q_L P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.22)$$

(ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ ΒΕΤ)

Η ανάλυσή μας μας έδωσε μία φυσική ερμηνεία του συντελεστή b . Για ένα μόριο χωρίς εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της δυναμικής ενέργειας \mathcal{V}_S με την οποία έλκεται το μόριο στην επιφάνεια, τη μάζα του μορίου, και την τάση ατμών στην υγρή φάση. Αν υπάρχουν εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας, οι μεταβολές τους λόγω ρόφησης επηρεάζουν το b .

Για $n=1$, η γενική εξίσωση (1.4.37) δίνει την απλούστερη ισοθερμία

$$\frac{c}{c_m} = \frac{b (P/P_S)}{1 + b (P/P_S)}, \quad b \equiv \lambda = \frac{q_L P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.38)$$

(ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ Langmuir για προσρόφιση σε μονομοριακό στρώμα)

1.3. ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ ΜΕΣΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

1.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στατιστικά σύνολα ισορροπίας: Γενική κατάστρωση για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από μοριακά χαρακτηριστικά.

Στην πράξη: Ακριβής, αναλυτική επίλυση της κατάστρωσης αυτής είναι αδύνατη για τα περισσότερα μιcroσκοπικά μοντέλα της μιcroσκοπικής δομής και αλληλεπιδράσεων.

Είναι απαραίτητη η εισαγωγή προσεγγίσεων προκειμένου να φτάσει κανείς σε επίλυση κλειστής μορφής.

Μία πηγή δυσκολίας: Ανάγκη άθροισης για ένα πολύ μεγάλο αριθμό μιcroματαστάσεων, ή απεικονίσεων. π.χ. $Z(N, V, T) = \sum_{\text{όλες οι απεικονίσεις}} \exp[-\beta V(\text{απεικόνιση})]$

Προσεγγίσεις τύπου μέσου πεδίου: Αμελούνται οι συσχετίσεις μεταξύ διαφόρων τμημάτων του συστήματος σε κάποιο επίπεδο, και κατ' αυτόν τον τρόπο περιορίζεται ο αριθμός απεικονίσεων που πρέπει να θεωρηθούν.

Συνήθειες ταυτικές:

1. Ορισμός μίας μεταβλητής (παράμετρος τάξεως: order parameter) που παρέχει μία συλλογική περιγραφή της απεικόνισης (π.χ. μαγνήτιση, πυκνότητα, συμμόρφωση).

Εξαγωγή μίας προσεγγιστικής έκφρασης για την ενέργεια Helmholtz ή Gibbs συναρτήσει της παραμέτρου τάξεως. Ελαχιστοποίηση αυτής της έκφρασης για επιβολή της συνθήκης θερμοδυναμικής ισορροπίας.

2. Προσέγγιση ιδιοτήτων ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με θεώρηση ενός "ισοδύναμου" συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που βρίσκονται υπό την επίδραση ενός πεδίου. Το πεδίο αυτό ("μέσο πεδίο") περιγράφει πώς, κατά μέσον όρο, η συμπεριφορά κάθε σωματιδίου επηρεάζεται από την παρουσία άλλων σωματιδίων γύρω του.

Θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος εξαγονται επιβάλλοντας τη συνθήκη της αυτο-συνέπειας (self-consistency): Η απόκριση που προαλεί το μέσο πεδίο επενεργώντας σε ένα σωματίδιο πρέπει να είναι συνεπής προς τη μέση κατάσταση των γύρω σωματιδίων που προαλούν το πεδίο.

Οι προσεγγίσεις τύπου μέσου πεδίου αγνοούν τις διακυμάνσεις στη μικροκατάσταση ενός συστήματος, και κατά συνέπεια δεν είναι ικανοποιητικές υπό συνθήκες όπου οι διακυμάνσεις παίζουν καθοριστικό ρόλο για τη μακροσκοπική συμπεριφορά του συστήματος (π.χ. κοντά σε κριτικά σημεία).

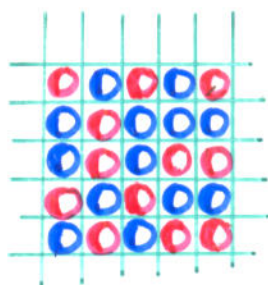
Σήμερα, ο όρος "προσέγγιση τύπου μέσου πεδίου" χρησιμοποιείται αρκετά παλαιά για να υποδηλώσει μία τεράστια ποικιλία προσεγγίσεων, από τις πιο απλοϊκές έως τις πιο εξεζητημένες. Είναι καλύτερο ν' αποφεύγει κανείς τον όρο "μέσο πεδίο", και να αποκαλεί την προσέγγιση που χρησιμοποιεί με το όνομά της (π.χ. προσέγγιση Bragg-Williams, ομογενής χημική προσέγγιση, προσέγγιση Debye-Hückel, προσέγγιση Flory, κλπ).

Στη σύζητησή μας θα αναφερθούμε σε δύο παραδείγματα:

- Προσέγγιση Bragg-Williams σε απλό μοντέλο πλέγματος για την εξαγωγή θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διμερών μολύβδων.
- Εξαγωγή της καταστατικής εξίσωσης van der Waals.

1.3.2. Απλό μοντέλο δυαδικού μίγματος:

Η προσέγγιση Bragg-Williams



πλέγμα
με
 N θέσεις



Ενέργειες:



Σύσταση του μίγματος καθορίζεται από τους αριθμούς ατόμων (μορίων) N_A , N_B

Μοριακά υλάσματα

$$x_A = N_A/N$$

$$x_B = N_B/N \quad (1.3.1)$$

$$N = N_A + N_B$$

Μοντέλο πλέγματος

για δυαδικό κράμα μετάλλων τύπου αντικατάστασης (substitutional solid solution)

ή και για δυαδικό μίγμα υγρών.

- Αριθμός συντάξεως z
- Μία θέση στο πλέγμα μπορεί να καταλαμβάνεται από άτομα (μόρια) τύπου A ή B.
- Αποκλείεται η κατάληψη μίας θέσης από περισσότερα του ενός άτομα (μόρια) (φαινόμενο απομειωμένου όγκου)
- Άτομα που καταλαμβάνουν γειτονικές θέσεις στο πλέγμα αλληλεπιδρά με ελπιτική ενέργεια W_{AA} , W_{AB} , W_{BB}

ΣΚΟΠΟΣ: Εξαγωγή μιάς έκφρασης για την πλεονάζουσα ελεύθερη ενθαλπία αναμιξεως συναρτήσει της σύστασης και της θερμοκρασίας:

$$g^E = \underset{\text{διάλυμα}}{g}(T, x_A) \equiv \underset{\text{ιδανικό διάλυμα}}{g}(T, x_A) - g^{id}(T, x_A)$$

και κατά συνέπεια την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του διαλύματος (συντελεστές ενεργότητας, διάγραμμα φάσεων, κλπ)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ: Η χρήση του απλού μοντέλου πλέγματος προϋποθέτει μη μεταβολή όγκου κατά την αναμίξη

$$\Delta v_{\text{mix}} = v^E = 0$$

Κατά συνέπεια, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες αναμίξεως δεν εξαρτώνται από την πίεση, και

$$a^E = g^E \quad \text{για κάθε } T, x_A \quad (1.3.2)$$

μοριακή μοριακή
Ενέργεια Ενέργεια
Helmholtz Gibbs

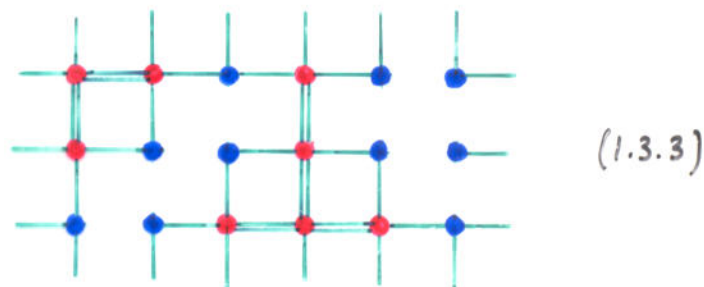
Στατιστικο-μηχανική ανάλυση υπό συνθήκες σταθερών N_A , N_B , T
(κανονικό στατιστικό σύνολο)

Απλά ισοζύγια για τους αριθμούς ζευγών.

Έστωσαν N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} } = ολικοί αριθμοί ζευγών γειτονικών ατόμων AA , BB , AB σε μία συμπευρισμένη απεικόνιση.

Τότε,

$$\begin{aligned} N_A + N_B &= N \\ \frac{z}{2} N_A &= 2 N_{AA} + N_{AB} \\ \frac{z}{2} N_B &= 2 N_{BB} + N_{AB} \end{aligned}$$



Δυναμική ενέργεια μίγματος σαν συνάρτηση αριθμών ζευγών

$$\begin{aligned} E &= N_{AA} w_{AA} + N_{BB} w_{BB} + N_{AB} w_{AB} \stackrel{(1.3.3)}{=} \\ &= \frac{z N_A}{2} w_{AA} + \frac{z N_B}{2} w_{BB} + N_{AB} \left(w_{AB} - \frac{1}{2} w_{AA} - \frac{1}{2} w_{BB} \right) = \\ &= E_A + E_B + \frac{1}{2} N_{AB} \omega \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

$E_A \equiv \frac{z N_A}{2} w_{AA}$ = ολική δυναμική ενέργεια καθαρού πλέγματος N_A ατόμων.

$E_B \equiv \frac{z N_B}{2} w_{BB}$ = ολική δυναμική ενέργεια καθαρού πλέγματος N_B ατόμων.

$$\omega = z \left(w_{AB} - \frac{w_{AA}}{2} - \frac{w_{BB}}{2} \right)$$

Ενέργεια εναλλαγής
(interchange energy)



Ολική μεταβολή ενέργειας ανά
εναλλασσόμενο άτομο:
 $\frac{2z w_{AB} - z w_{AA} - z w_{BB}}{2} = \omega$

Αρνητικές αποκλίσεις
από συμπεριφορά
ιδανικού μίγματος:

$$\omega < 0$$

(αλληλεπίδραση ανομοίων
πιο ευνοϊκή από
αλληλεπίδραση ομοίων)

Θετικές αποκλίσεις
από συμπεριφορά
ιδανικού μίγματος:

$$\omega > 0$$

(αλληλεπίδραση
ομοίων πιο ευνοϊκή
από αλληλεπίδραση ανομοίων)

Γιά συστήματα με αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals,

$$|w_{AB}| \approx (|w_{AA}| |w_{BB}|)^{1/2} \quad (\text{κανόνας Lorentz-Berthelot})$$

και συνεπώς

$$\omega = \frac{z}{2} (|w_{AA}|^{1/2} - |w_{BB}|^{1/2})^2 = v^* \left[\left(\frac{z}{2v^*} |w_{AA}| \right)^{1/2} - \left(\frac{z}{2v^*} |w_{BB}| \right)^{1/2} \right]^2 =$$

$$= v^* \left[\left(\frac{|E_A|}{N_A v^*} \right)^{1/2} - \left(\frac{|E_B|}{N_B v^*} \right)^{1/2} \right]^2 = v^* \left[\left(\frac{|E_A|}{V_A} \right)^{1/2} - \left(\frac{|E_B|}{V_B} \right)^{1/2} \right]^2$$

ή $\omega = v^* (\delta_A - \delta_B)^2$

όπου v^* = όγκος καταλαμβανόμενος από ένα άτομο
 $|E|/V$ = "πυκνότητα σωματινιακής ενέργειας"
 (cohesive energy density) καθ. συστατικών
 δ = παράμετρος διαλυτότητας
 του Hildebrand.

Κανονική συνάρτηση διακρίσεως:

$$Q(N_A, N_B, T) = \sum_{\substack{\text{όλες οι} \\ \text{απειμονίσεις}}} \exp(-\beta E_{\text{απειμονίσεις}}) =$$

$$= \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left[-\beta \left(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{z} \omega\right)\right] \quad (1.3.5)$$

↑
αριθμός απειμονίσεων με N_{AB} γειτονικά ζεύγη ατομίων ατόμων.

Μέχρι εδώ, η κατάσταση του προβλήματος είναι αμυβής.

Θέλουμε, τώρα, εισάγοντας μία κατάλληλη παραδοχή, να παρακάμψουμε την ανάγκη θεωρήσης όλων των δυνατών απειμονίσεων.

Προσέγγιση Τύπου Μέσου Πεδίου

Σε κατάσταση ισορροπίας, και όταν βρισκόμαστε μακριά από κρίσιμα σημεία, περιμέναμε πως η κατανομή των N_{AB} που προσλαμβάνει το σύστημα καθώς διακυμαίνεται θα εμφανίσει ένα πολύ ισχυρό μέγιστο κοντά στην μέση τιμή της $\langle N_{AB} \rangle$.

Αντικαθιστώντας, λοιπόν, το N_{AB} μέσα στον εκθετικό όρο της (1.3.5) με αυτή τη μέση τιμή, παίρνουμε

$$Q_{MF}(N_A, N_B, T) = \exp\left[-\beta \left(E_A + E_B + \frac{\langle N_{AB} \rangle}{z} \omega\right)\right] \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \quad (1.3.6)$$

(Σημείωση: Η αντικατάσταση αυτή σημαίνει πως αμελούμε τις διακυμάνσεις στο N_{AB})

Αλλά

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \text{ολικός αριθμός απειμονίσεων } N_A \text{ μορίων τύπου } A$$

και N_B μορίων τύπου B σε $N = N_A + N_B$ θέσεις πλέγματος

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (1.3.7)$$

και η συνάρτηση διαμερισμού γίνεται

$$Q_{MF}(N_A, N_B, T) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{\langle N_{AB} \rangle}{Z} \omega)\right] \quad (1.3.8)$$

Πώς μπορούμε να εκφράσουμε το $\langle N_{AB} \rangle$?

Προσέγγιση τυχαίας ανάμιξης Bragg-Williams:

"Δέν υπάρχει τάξη σε μικρή κλίμακα ειτός απ' αυτή που προέρχεται από την τάξη σε μεγάλη κλίμακα".

$$\langle N_{AB} \rangle \approx N_{AB}^* \equiv N_A \sum \left(\frac{N_B}{N} \right)$$

μέσος αριθμός ζευγών γειτόνων AB (χαρακτηριστικός της τάξης σε μικρή κλίμακα)
 "τυχαίο μίγμα" (όλες οι αλληλεπιδράσεις ίδιες)
 αριθ. μορίων τύπου A
 αριθ. θέσεων γύρω από μία θέση στο πλέγμα
 κλάσμα θέσεων πλέγματος που καταλαμβάνονται από τύπου B μόρια. (χαρακτηριστικός τάξης σε μεγάλη κλίμακα)

(1.3.9)



Λεπτομερής διάταξη μορίων γύρω από ένα κεντρικό μόριο απηραθίσταται από ένα "μέσο" περιβάλλον σύστασης ίδιας με την του άνω διαλύματος.

Αγνοούνται συσχετίσεις στην τοπική διάταξη των μορίων προαλούμενες από διαφορετικές αλληλεπιδράσεις

Στην πραγματικότητα

$$\omega < 0 \Rightarrow \langle N_{AB} \rangle > N_{AB}^*$$

$$\omega > 0 \Rightarrow \langle N_{AB} \rangle < N_{AB}^*$$

(φαινόμενα τοπικής συστάσεως: local composition)

Λυνδύοντας (1.3.8) και (1.3.9),

$$Q_{MF}(N_A, N_B, T) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_A N_B}{N} \omega)\right] \quad (1.3.10)$$

Θερμodynamικές ιδιότητες από την προσέγγιση Bragg-Williams

$$A(N_A, N_B, T) = - \frac{1}{\beta} \ln Q_{MF}(N_A, N_B, T) =$$

$$= k_B T \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N} \right) \right] + E_A + E_B + \frac{N_A N_B}{N} \omega \quad (1.3.11)$$

Ενέργεια Helmholtz ανάμιξης:

$$\Delta A_{mix}(N_A, N_B, T) = A(N_A, N_B, T) - \underbrace{A_A(N_A, T)}_{\text{ισο με } E_A} - \underbrace{A_B(N_B, T)}_{\text{ισο με } E_B}$$

(καθαρά συστατικά δεν είχαν εντροπική συνεισφορά: μόρια του ίδιου τύπου υποθέθηκαν μη διαυρίσιμα)

$$\frac{\Delta A_{mix}(N_A, N_B, T)}{N} = k_B T \left\{ \frac{N_A}{N} \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + \frac{N_B}{N} \ln \left(\frac{N_B}{N} \right) \right\} + \frac{N_A}{N} \frac{N_B}{N} \omega$$

Γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz ανάμιξης:

$$\Delta a_{mix}(x_A, T) = \underbrace{RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{\Delta a_{mix}^{id}} + \underbrace{\frac{N_{Avog}}{N} \omega}_{\omega'} x_A x_B \quad (1.3.12)$$

ή (1.3.2) $a^E(x_A, T) \equiv \underline{g^E(x_A, T) = \omega' x_A x_B} \quad (1.3.13)$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

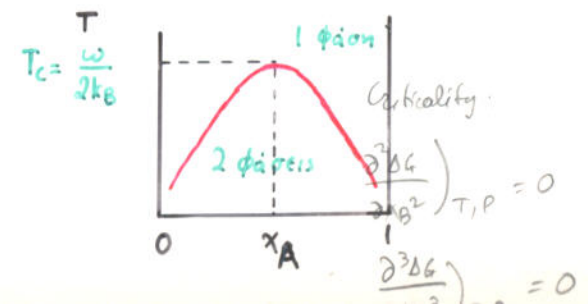
- Με την προσέγγιση Bragg-Williams, οι αποκλίσεις του μίγματος από την ιδανική συμπεριφορά είναι καθαρά ενθαλπικές:

$$h^E(x_A, T) = \frac{\partial (g^E/T)}{\partial (1/T)} = \omega' x_A x_B, \quad s^E = \frac{h^E - g^E}{T} = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{δεν επιτρέψαμε} \\ \text{απόκλιση από} \\ \text{τακία διάταξη} \\ \text{μορίων στο πλέγμα} \end{array} \right) \quad (1.3.14)$$

- Το διάλυμα είναι "κανονικό" (regular) : $s^E = 0, v^E = 0$

- Συντελεστής ενεργότητας: $\ln \gamma_A = \frac{\omega}{k_B T} x_B^2, \ln \gamma_B = \frac{\omega}{k_B T} x_A^2$ (μοντέλο Margules δύο δευτετών) (1.3.15)

- Διάγραμμα φάσεων (περίπτωση $\omega > 0$)



1.3.3. Βελτιωμένη προσέγγιση μέσου πεδίου για το μοντέλο πλέγματος: Η Οιονεί Χημική Προσέγγιση (Quasichemical Approximation) (Bethe-Peierls, Guggenheim)

ΣΚΟΠΟΣ: Να ληφθούν υπ' όψη φαινόμενα τοπικής συστάσεως

Ακριβής συνάρτηση διαμερισμού:

$$Q(N_A, N_B, T) = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{2} \omega)\right] \quad (1.3.5)$$

\uparrow αριθμός απεικονίσεων που περιέχουν N_{AB} ζεύγη γειτονικών ατόμων (μορίων) διαφορετικού τύπου.

ΒΑΣΙΚΗ ΙΔΕΑ:

- Επινόηση μίας προσεγγιστικής έκφρασης για το $g(N_A, N_B, N_{AB})$
- Χρήση της προσεγγιστικής αυτής έκφρασης για τον προσδιορισμό της μέγιστης τιμής του όρου $g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{2} \omega)\right]$ και της αντίστοιχης τιμής του N_{AB} .
- Αντιπατάσταση της συνάρτησης διαμερισμού από τον μέγιστο αυτό όρο (προσέγγιση μεγίστου όρου: maximum term approximation. Διαιαολογείται στο θερμοδυναμικό όρο, μακριά από υρίσημα σημεία).

Η οιονεί χημική προσέγγιση για το $g(N_A, N_B, N_{AB})$:

Υποθέτουμε τυχαία ανάμιξη ζευγών AB , BA , AA , BB (αντι μεμονωμένων μορίων, όπως είχε γίνει για Bragg-Williams).

(Οι συσχετίσεις δομής απομύπτονται σε επίπεδο ζευγών)

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = h(N_A, N_B) \frac{(N_{AA} + N_{BB} + N_{AB})!}{N_{AA}! N_{BB}! \left(\frac{N_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{N_{BA}}{2}\right)!} = h(N_A, N_B) \frac{\left[\frac{1}{2} z (N_A + N_B)\right]!}{N_{AA}! N_{BB}! \left[\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!\right]^2} \quad (1.3.16)$$

\uparrow διορθωτικός συντελεστής που εξαρτάται από N_A, N_B αλλά όχι N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}

\uparrow ελέγεις (1.3.3)

Ο διαρθωτικός συντελεστής υπολογίζεται με βάση την απαίτηση ότι η (1.3.16) ισχύει και στην περίπτωση που τα A, B σχηματίζουν ένα τυχαίο μίγμα της ίδιας συστάσεως:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}^*) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = h(N_A, N_B) \frac{\left[\frac{1}{2} z (N_A + N_B)\right]^!}{N_{AA}^*! N_{BB}^*! \left[\left(\frac{N_{AB}^*}{2}\right)!\right]^2} \quad (1.3.17)$$

$$\text{όπου } N_{AA}^* = \frac{z}{2} \frac{N_A^2}{N_A + N_B}, \quad N_{BB}^* = \frac{z}{2} \frac{N_B^2}{N_A + N_B}, \quad N_{AB}^* = \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B}$$

Συνδυάζοντας (1.3.16) και (1.3.17)

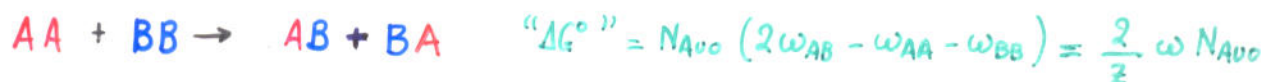
$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \frac{(N_{AA}^*)! (N_{BB}^*)! \left[\left(\frac{1}{2} N_{AB}^*\right)!\right]^2}{\left(\frac{z}{2} N_A - \frac{N_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{z}{2} N_B - \frac{N_{AB}}{2}\right)! \left[\left(\frac{1}{2} N_{AB}\right)!\right]^2} \quad (1.3.18)$$

συνάρτηση μόνον του N_{AB}

Χρήση της (1.3.18) μέσα στην (1.3.5) και αναζήτηση της τιμής του N_{AB} που μεγιστοποιεί τον όρο $g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp[-\beta(E_A + E_B + \frac{N_{AB}}{2} \omega)]$ οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση ως προς την τιμή αυτή, $\langle N_{AB} \rangle$, και τις τιμές $\langle N_{AA} \rangle$, $\langle N_{BB} \rangle$ που λαμβάνονται απ' αυτή με εφαρμογή των εξισώσεων (1.3.3):

$$\frac{\left(\frac{1}{2} \langle N_{AB} \rangle\right)^2}{\langle N_{AA} \rangle \langle N_{BB} \rangle} = \exp\left(-2\beta \frac{\omega}{z}\right) \quad (1.3.19)$$

Μπορεί κανείς να δει την εξ. (1.3.19) σαν μία συνθήκη "χημικής ισορροπίας" για την "αντίδραση"



Η ονομασία "οιονεί χημική προσέγγιση" έγκειται σ' αυτήν την παρατήρηση.

Χρησιμοποιώντας την (1.3.19) και την προσέγγιση μέγιστου όρου για τη

συνάρτηση διαμερισμά, μπορεί κανείς να εξαγάγει ευφράσεις για τις

θερμοδυναμικές ιδιότητες του μίγματος (πρβλ. Prausnitz, J.M., et al,

Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria)

1.3.4. Εξάρηση της Καταστατικής Εξίσωσης van der Waals

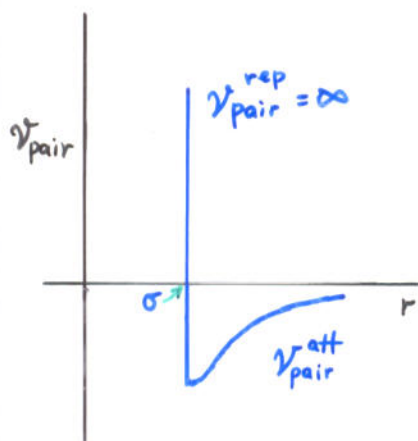
Johannes Diderik van der Waals : Ph.D. Thesis, Leiden, 1873 - Nobel Prize, 1910.

Σημείο Αφύπνσης:
$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.2.39)$$

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)] d r_1 \dots d r_N \quad (1.2.38)$$

Παραδοχή αθροιστικότητας κατά ζεύγη:

$$\mathcal{V}(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \mathcal{V}_{\text{pair}}(|r_i - r_j|) \equiv \sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{pair}}(r_{ij}) \quad (1.3.20)$$



Διαπιστώσεις των van der Waals:

- Το δυναμικό διαμοριακής αλληλεπίδρασης αποτελείται από ένα πολύ απότομο απωστικό τμήμα σε μικρές αποστάσεις και από ένα πιο ομαλό ελπιτικό τμήμα
- Η δομή του ρευστού καθορίζεται κυρίως από τις απωστικές δυνάμεις

Θεωρούμε τη συνάρτηση δυναμικού

$$\mathcal{V}_{\text{pair}}(r) = \begin{cases} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{rep}}(r) = \infty, & r \leq \sigma \quad \leftarrow \text{"συληρή σφαίρα" διαμέτρου } \sigma \\ \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r), & r > \sigma \end{cases} \quad (1.3.21)$$

$$V_e = \frac{4}{3} \pi \sigma^3$$

αποκλειόμενος όγκος
ενός μορίου



διάμετρος
συληρης
σφαίρας
(διάμ. υφάσεως)

"αποκλειόμενος όγκος" (1.3.22)

Τα κέντρα άλλων μορίων
δεν μπορούν να έλθουν
πλησιέστερα από σ
προς το κέντρο μορίου.

Ολοκλήρωμα απειονίσεων

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{rep}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{att}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N \quad (1.3.23)$$

$$\sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{rep}}(r_{ij}) \qquad \sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r_{ij})$$

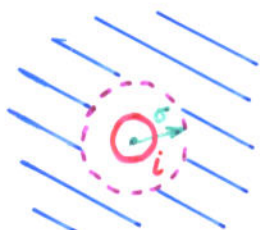
Προσέγγιση μέσου πεδίου για τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις :

Αντικαθιστούμε τον όρο $\mathcal{V}^{\text{att}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$, που εξαρτάται από την απειόνιση του συστήματος, με έναν όρο μέσου πεδίου

$$\mathcal{V}^{\text{att}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \approx \mathcal{V}_{\text{MF}}^{\text{att}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathcal{V}_{\text{MF},i}^{\text{att}} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{Μέση ελκτική δυναμική} \\ \text{ενέργεια που αισθάνεται} \\ \text{το μόριο } i \text{ λόγω των} \\ \text{αλληλεπιδράσεών του με} \\ \text{όλα τα άλλα μόρια} \end{array}$$

διορθωτικός συντελεστής, ώστε οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις να μη συμπεριληφθούν δύο φορές

(1.3.24)



ρ = πυκνότητα μοριακών κέντρων

Υπολογισμός $\mathcal{V}_{\text{MF},i}^{\text{att}}$:

Τα κέντρα όλων των άλλων μορίων γύρω από ένα κεντρικό μόριο θεωρείται πως αποτελούν ένα συνεχές υλικό ομοιόμορφης πυκνότητας ρ για όλες τις αποστάσεις $\sigma \leq r < \infty$.

(Αγνοούνται συσχετίσεις στη χωρική κατανομή των μορίων για αποστάσεις $r \geq \sigma$).

$$\mathcal{V}_{\text{MF},i}^{\text{att}} = \int_{\sigma}^{\infty} \underbrace{4\pi r^2 dr}_{\text{αριθμός μορίων σε σφαιρικό φλοιό που βρίσκεται σε απόσταση } r \text{ έως } r+dr \text{ από το κεντρικό μόριο.}} \rho \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r) \quad (1.3.25)$$

Συνδυάζοντας (1.3.23) και (1.3.25),

$$Z(N, V, T) = \exp\left[-\beta \frac{N}{2} \int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r)\right] \int \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{rep}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N \quad (1.3.26)$$

ή

$$Z(N, V, T) = Z^{\text{att}}(N, V, T) Z^{\text{rep}}(N, V) \quad (1.3.27)$$

όπου

$$Z^{\text{att}}(N, V, T) = \exp\left[-\beta \frac{N^2}{V} 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} \mathcal{V}_{\text{pair}}^{\text{att}}(r) r^2 dr\right] \quad (1.3.28)$$

$$Z^{\text{rep}}(N, V) = \int \exp[-\beta \mathcal{V}^{\text{rep}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N = \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N \quad (1.3.29)$$

0 (αλληλεπικάλυψη)
ή 1 (όχι αλληλεπικάλυψη)

όλες οι απεικονίσεις
N σκληρών σφαιρών
σε όγκο V, που δεν
χαρακτηρίζονται από
αλληλεπικάλυψη

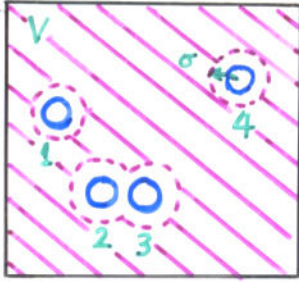
Προσεγγιστικός υπολογισμός $Z^{\text{rep}}(N, V)$

- Z^{rep} μπορεί να γραφτεί σαν γινόμενο "ελευθέρων όγκων" που είναι διαθέσιμοι κατά την προσθήκη του 1ου, 2ου, ..., Nου μορίου στο σύστημα:

$$Z^{\text{rep}}(N, V) = \int d\underline{r}_1 \frac{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{\int d\underline{r}_1} \frac{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3}{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2} \dots \frac{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_N}{\int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_{N-1}} = \prod_{i=1}^N V_f^{(i)} \quad (1.3.30)$$

\downarrow \downarrow \downarrow \dots \downarrow
 $V_f^{(1)}$ $V_f^{(2)}$ $V_f^{(3)}$ \dots $V_f^{(N)}$

όπου $V_f^{(i)}$ = ελεύθερος όγκος, διαθέσιμος στο κέντρο μιάς i -στης σκληρής σφαίρας ωσ προστίθεται σε μιά τυχαία απεικόνιση $(i-1)$ σκληρών σφαιρών μέσα στον όγκο V κατά τέτοιο τρόπο ώστε δεν υπάρχει επικάλυψη με τις προϋπάρχουσες σφαίρες. Ελεύθερος όγκος υπολογίζεται σαν μέση τιμή ως προς όλες τις απεικονίσεις των $(i-1)$ σφαιρών ωσ δεν χαρακτηρίζονται αλληλεπικάλυψη.

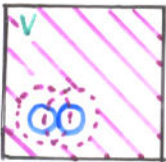


π.χ. $V_f^{(5)}$ = μέση τιμή του γραμμοσιασμένου όγκου (εντός V , εκτός όλων των αποκλειόμενων όγκων) ως προς όλες τις απεικονίσεις των 1,2,3,4 που δεν παρουσιάζουν αλληλεπικάλυψη των μορίων.

Προφανώς, $V_f^{(1)} = V$
 $V_f^{(2)} = V - V_e$

Προσέγγιση van der Waals για τον ελεύθερο όγκο: $V_f^{(i)} = V - (i-1)V_e$ (1.3.31)

- Η προσέγγιση (1.3.31) υποεπιτιμά τον $V_f^{(i)}$, γιατί δεν λαμβάνει υπ' όψη ότι α αποκλειόμενοι όγκοι των σωματιδίων 1,2,...,N-1 μπορεί ν' αλληλοεπικαλύπτονται.



π.χ: Για την παραπλεύρως απεικόνιση, ο όγκος που είναι διαθέσιμος για προσθήκη ενός τρίτου μορίου υπερβαίνει το $V - 2V_e$.

- Η προσέγγιση (1.3.31) λαμβάνει υπ' όψη της τη συσχέτιση μεταξύ των θέσεων ζευγών μορίων, αλλ' αγνοεί πλήρως τις συσχετίσεις μεταξύ τριάδων, τετράδων, ... σωματιδίων.
- Η προσέγγιση (1.3.31) γίνεται ικανοποιητική για χαμηλές πυκνότητες:

$$N V_e \ll V, \quad \eta \quad \rho V_e \ll 1$$

(1.3.32)

Υποθέτουμε πως η σχέση (1.3.32) ισχύει για το σύστημά μας.

Συνδυάζοντας (1.3.30) και (1.3.31),

$$Z^{rep}(N, V) = \prod_{i=1}^N [V - (i-1)V_e] = V^N \prod_{i=1}^N \left[1 - (i-1) \frac{V_e}{V}\right] \quad \eta$$

$$\frac{Z^{rep}(N, V)}{V^N} = \left[1 - \frac{V_e}{V}\right] \left[1 - 2 \frac{V_e}{V}\right] \dots \left[1 - (N-1) \frac{V_e}{V}\right] \quad (1.3.33)$$

Χρησιμοποιώντας τη συνθήκη (1.3.32) ελευθερώμε τις πράξεις στο δεξιό μέλος της (1.3.33) και κρατάμε μόνον τον όρο πρώτης τάξεως:

$$\begin{aligned} \frac{Z^{rep}(N, V)}{V^N} &\approx 1 - \left[\frac{V_e}{V} + 2 \frac{V_e}{V} + \dots + (N-1) \frac{V_e}{V}\right] = 1 - \frac{V_e}{V} [1+2+\dots+(N-1)] = \\ &= 1 - \frac{V_e}{V} \frac{(N-1)N}{2} \approx 1 - \frac{V_e}{V} \frac{N^2}{2} = 1 - \frac{NV_e}{2V} \quad N \approx \left(1 - \frac{NV_e}{2V}\right)^N \end{aligned} \quad (1.3.34)$$

Τελικά, λοιπόν, $Z^{rep}(N, V) = V^N \left(1 - \frac{NV_e}{2V}\right)^N = V^N \left(1 - \frac{N}{V} \frac{2}{3} \pi \sigma^3\right)^N \quad (1.3.35)$

Εισάγουμε τον συμβολισμό:

$$a = -2\pi N_{Av0}^2 \int_{\sigma}^{\infty} \mathcal{V}_{pair}^{att}(r) r^2 dr \quad (1.3.36)$$

$$b = N_{Av0} \frac{2}{3} \pi \sigma^3 = N_{Av0} 4V_{HS} = N_{Av0} \frac{V_e}{2} \quad (1.3.37)$$

μοριακός όγκος σκληρής σφαίρας
αποκλεισμένος όγκος μορίου

Λύνοντας τις εξισώσεις (1.3.27), (1.3.28), (1.3.35)-(1.3.37) δίνει

$$Z(N, V, T) = \exp\left(\beta a \frac{N^2}{V N_{Av0}^2}\right) V^N \left(1 - \frac{Nb}{V N_{Av0}}\right)^N \quad (1.3.38)$$

ή $\ln Z(N, V, T) = N \ln V + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V N_{Av0}}\right) + \frac{1}{k_B T} a \frac{N^2}{V N_{Av0}^2}$

Χρησιμοποιώντας την (1.2.39),

$$P = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \left[\frac{N}{V} + \frac{N^2 b}{V^2 N_{Av0}} \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V N_{Av0}}} - \frac{1}{k_B T} a \frac{N^2}{V^2 N_{Av0}^2} \right] \quad (1.3.39)$$

Αλλά $\frac{V_{NAvo}}{N} = v$, γραμμικοποιεί όμοια ρευστά.

Η (1.3.39) δίνει

$$P = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} \right] - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

ή

$$\boxed{\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT}$$

Καταστατική Εξίσωση
van der Waals

(1.3.40)

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

- Παρότι ποσοτικά ανακριβής, η εξίσωση van der Waals ενοποίησε όλη τη μέχρι τότε γνώση περί των ιδιοτήτων ρευστών:
 - Ερμήνευσε αποκλίσεις από τον νόμο τελείων αερίων.
 - Πρόβλεψε φαινόμενα ισορροπίας ατμών-υγρού, και την ύπαρξη κρίσιμου σημείου.
 - Υποστήριξε τη μοριακή θεωρία.
- Η εικόνα απότομων απωστικών αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας και ελιπτικών αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας, και η ιδέα ότι η δομή των ρευστών εξαρτάται κυρίως από τις απωστικές αλληλεπιδράσεις, υπήρξαν πολύ σημαντικές. Στην ουσία ο van der Waals εισήγαγε την πρώτη στατιστικο-μηχανική θεωρία διαταραχών (perturbation theory), χρησιμοποιώντας το ρευστό σκληρών σφαιρών σαν ρευστό αναφοράς.
- Για ρευστά τύπου σκληρών σφαιρών υπάρχουν σήμερα καταστατικές εξισώσεις πολύ πιο ακριβείς από αυτή που λαμβάνεται από την van der Waals θέτοντας την παράμετρο έλξης $a=0$.

1.5. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΛΑΣΣΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

1.5.1. Συνάρτηση πυκνότητας η σωματιδίων και συνάρτηση κατανομής η σωματιδίων στο κανονικό στατιστικό σύνολο.

Σύστημα: Ρευστό αποτελούμενο από N μονατομικά μόρια σε όγκο V , θερμοκρασία T .

Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο απεικονίσεων:

$$\rho(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)]}{\int \exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N} = \frac{1}{Z(N, V, T)} \exp[-\beta \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N)] \quad (1.5.1)$$

$\rho(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N =$ πιθανότητα να βρούμε το μόριο 1 στη θέση r_1 έως $r_1 + dr_1$, μόριο 2 στη θέση r_2 έως $r_2 + dr_2$, ..., μόριο N στη θέση r_N έως $r_N + dr_N$

Η ποσότητα $\rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n) = \int \rho(r_1, \dots, r_N) dr_{n+1} dr_{n+2} \dots dr_N$ είναι τέτοια ώστε

$\rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n =$ πιθανότητα να βρούμε το μόριο 1 στη θέση r_1 έως $r_1 + dr_1$, το μόριο 2 στη θέση r_2 έως $r_2 + dr_2$, ..., το μόριο n στη θέση r_n έως $r_n + dr_n$

Στην πράξη ενδιαφέρει περισσότερο η πιθανότητα να βρούμε **ένα μόριο** στη θέση r_1 έως $r_1 + dr_1$, **ένα μόριο** στη θέση r_2 έως $r_2 + dr_2$, ..., **ένα μόριο** στη θέση r_n έως $r_n + dr_n$, **ανεξάρτητα από την ταυτότητα των μορίων.**

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας γι' αυτό είναι ανάλογη της ποσότητας

$$N(N-1) \dots (N-n+1) \rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \rho^{1 \dots n}(r_1, \dots, r_n)$$

τρόποι να επιλεγεί το πρώτο μόριο

τρόποι να επιλεγεί το δεύτερο μόριο

τρόποι να επιλεγεί το n -στό μόριο

συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για μία δεδομένη n -άδα μορίων.

Ορισμός της συνάρτησης πυκνότητας η σωματιδίων:

$$\rho_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)] d\underline{r}_{n+1} \dots d\underline{r}_N}{Z(N, V, T)} \quad (1.5.2)$$

συνάρτηση η σημείων στο χώρο

$\rho_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_n$ πιθανότητα να βρει κανείς μία απεικόνιση που περιλαμβάνει ένα σωματίδιο σε θέση \underline{r}_1 έως $\underline{r}_1 + d\underline{r}_1$, ένα σωματίδιο σε θέση \underline{r}_2 έως $\underline{r}_2 + d\underline{r}_2$, ..., ένα σωματίδιο σε θέση \underline{r}_n έως $\underline{r}_n + d\underline{r}_n$.

Κανονικοποίηση: $\int \rho_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!}$ (1.5.3)

Στην ειδική περίπτωση ενός ιδανικού αερίου, $\mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = 0$ και $Z(N, V, T) = V^N$.

Τότε,

$$\rho_N^{ig(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{1}{V^n} = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} = \rho^n \left(1 + O\left(\frac{n^2}{N}\right) \right)$$

μοριακή πυκνότητα

Ορισμός της συνάρτησης κατανομής η σωματιδίων:

$$g_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n)}{\rho^n} \quad (1.5.4)$$

Η $g_N^{(n)}$ μετράει το βαθμό στον οποίο η δομή ενός ρευστού σε ισορροπία απαχίζει από την πλήρη τυχαιότητα που θα χαρακτήριζε ένα ιδανικό αέριο.

1.5.2. Συνάρτηση πυκνότητας η σωματιδίων και συνάρτηση κατανομής η σωματιδίων στο μέγα κανονικό στατ. σύνολο.

Αριθμός σωματιδίων στο σύστημα διαυγμαίνεται, υπό σταθερό χημικό δυναμικό μ ή ενεργότητα $z = \exp(\beta\mu)$

Συνάρτηση πυκνότητας η σωματιδίων (μορίων):

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \sum_{N=n}^{\infty} \frac{N!}{(N-n)!} \int dr_{n+1} \dots dr_N \frac{\exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N) + \beta \mu N]}{N! \Lambda^{3N} \Xi(\mu, V, T)}$$

← από ολοκλήρωση της σ.π.π. $\rho^{(n)}$ πάνω στο χώρο ορμών N σωματιδίων.

ή

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{\zeta^N}{(N-n)!} \int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N)] dr_{n+1} \dots dr_N$$

$$\text{όπου } \zeta = \frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda^3}$$

(1.5.5)

$$\text{ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ: } \int \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \leftarrow \text{μέση τιμή ως προς μέγεθος κανον. σίνατο.}$$

(1.5.6)

Στην ειδική περίπτωση ενός ιδανικού αερίου,

$$\rho^{ig(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\sum_{N=n}^{\infty} \frac{\zeta^N}{(N-n)!} V^{N-n}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\zeta^N}{N!} V^N} = \zeta^n = \left(\frac{p \Lambda^3}{\Lambda^3} \right)^n = \rho^n$$

$\mu^{ig} = \frac{1}{\beta} \ln(p \Lambda^3)$

\leftarrow μέση μοριακή πυκνότητα $\rho = \langle N \rangle / V$

Συνάρτηση κατανομής η σωματιδίων (μορίων):

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\rho^n} \quad (1.5.7)$$

1.5.3. Η συνάρτηση κατανομής ζευγών (pair distribution function)

Ορισμοί

$$\text{NVT: } g_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(r_1, r_2)}{\rho^2} = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N)] dr_3 \dots dr_N}{\mathcal{Z}(N, V, T)} \quad (1.5.8)$$

$$\text{μVT: } g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\rho^{(2)}(r_1, r_2)}{\rho^2} = \frac{\sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{(N-2)!} \frac{\exp(N\beta\mu)}{\Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(r_1, \dots, r_N)] dr_3 \dots dr_N}{\rho^2 \Xi(\mu, V, T)} \quad (1.5.9)$$

ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΠΟΙΗΣΗ :

$$\int \rho_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \rho^2 \int g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = N(N-1) \quad (1.5.10)$$

$$\int \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \rho^2 \int g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (1.5.11)$$

Ασυμπτωτικό όριο για μεγάλες αποστάσεις $|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty$

Συσχέτιση μεταξύ των θέσεων μορίων εμφανίζεται. Δομή γίνεται ίδια μ' αυτήν ενός ιδανικού αερίου στην ίδια πυκνότητα.

$$\lim_{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty} g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{\rho_N^{ig^{(2)}}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{\rho^2} = \frac{\rho^2 \frac{N(N-1)}{N^2}}{\rho^2} = 1 - \frac{1}{N} \quad (1.5.12)$$

$$\lim_{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty} g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{\rho^{ig^{(2)}}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{\rho^2} = \frac{\rho^2}{\rho^2} = 1 \quad (1.5.13)$$

- Σε ένα **ομογενές** μέσο, η δομή παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά γύρω από οποιοδήποτε σημείο.

$g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ και $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ εξαρτώνται μόνο από το διάνυσμα σχετικής θέσης:

$$g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_1 + \underline{r}_2 - \underline{r}_1) \equiv g^{(2)}(\underline{r}_2 - \underline{r}_1) \equiv g^{(2)}(\underline{r}_{12}) \quad (\text{ΟΜΟΓΕΝΕΣ}) \quad (1.5.14)$$

- Σε ένα **ομογενές και ισότροπο** μέσο, η δομή εξαρτάται από το μέτρο, αλλά όχι τη διεύθυνση του διανύσματος διαμοριακής απόστασης:

$$g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \equiv g(|\underline{r}_2 - \underline{r}_1|) = g(r_{12}) = g(r) \quad (\text{ΟΜΟΓΕΝΕΣ, ΙΣΟΤΡΟΠΟ}) \quad (1.5.15)$$

Φυσική ερμηνεία

$$\frac{1}{N(N-1)} \rho^2 g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \text{Πιθανότητα να βρεθεί ένα μόριο στη θέση } r_1 \text{ έως } r_1+dr_1$$

και ένα άλλο μόριο στη θέση r_2 έως r_2+dr_2

παράγωγο
κανονικοποίησης

$$\frac{1}{N(N-1)} \rho^2 \frac{g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2}{\frac{dr_1}{\int dr_1}} = \text{Πιθανότητα να βρεθεί ένα μόριο στη θέση } r_2 \text{ έως } r_2+dr_2,$$

προυποτιθεμένου ότι υπάρχει ένα μόριο στη θέση r_1 έως r_1+dr_1

$$\frac{1}{N(N-1)} \rho^{2(N-1)} \frac{g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2}{\frac{dr_1}{\int dr_1}} = \text{Μέσος αριθμός μορίων που αναμένεται να βρεθούν στη}$$

θέση r_2 έως r_2+dr_2 , προυποτιθεμένου ότι υπάρχει ένα μόριο
στη θέση r_1 έως r_1+dr_1 .

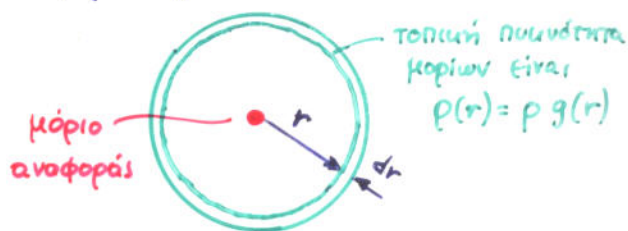
Αλλά $\int dr_1 = V$; $N/V = \rho$ και, για δεδομένο r_1 , $dr_2 = d(r_2 - r_1) = dr_{12}$. Τότε

$$\rho g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_{12} = \text{Μέσος αριθμός μορίων σε στοιχείο όγκου } r_{12} \text{ έως } r_{12}+dr_{12},$$

οριζόμενο σε αναφορά προς θέση r_1 , προυποτιθεμένου ότι έχει
τεθεί ένα μόριο στη θέση r_1 .

$\rho g_N^{(2)}(r_1, r_2) =$ Αναμενόμενη **πυκνότητα** (αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου) στη
θέση r_{12} , οριζόμενη εν αναφορά προς θέση r_1 , στην οποία
υπάρχει ένα μόριο.

Σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο,



$\rho(r) \equiv \rho g(r)$ = Τοπική πυκνότητα μορίων σε ένα σφαιρικό κέλυφος
ακτίνας r έως $r+dr$ με κέντρο σε ένα συμμετρικό
μόριο του ρευστού, κατόπιν γήφως μέσης τιμής ως προς
όλες τις απεικονίσεις του ρευστού. (1.5.16)

Εναλλακτική ερμηνεία

$$\frac{\rho^2}{N(N-1)} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \text{Πιθανότητα να βρεί κανείς ένα μόριο στη θέση } r_1 \text{ έως } r_1 + dr_1, \\ \text{και ένα δεύτερο στη θέση } r_2 \text{ έως } r_2 + dr_2$$

$$\frac{\rho^2}{N(N-1)} \int_{|r_{12}| \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \text{Πιθανότητα να βρεί κανείς ένα ζεύγος μορίων} \\ \text{σε απόσταση } r \text{ έως } r+dr \text{ το ένα από το άλλο.}$$

Σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο,

$$\int_{|r_{12}| \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = V \int_{|r_{12}| \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} g_N^{(2)}(r_1, r_2) dr_{12} = V \int_{r_{12} \text{ μεταξύ } r \text{ και } r+dr} 4\pi r_{12}^2 g(r_{12}) dr_{12} = \\ = V \cdot 4\pi r^2 g(r) dr = \frac{N^2}{\rho^2} \frac{1}{V} 4\pi r^2 g(r) dr.$$

Επομένως

$$\frac{N}{N-1} \frac{1}{V} g(r) 4\pi r^2 dr = \text{Πιθανότητα να βρεί κανείς ένα ζεύγος μορίων} \\ \text{σε απόσταση } r \text{ έως } r+dr \text{ μεταξύ τους} \\ (1.5.17)$$

ΠΟΡΙΣΜΑ:

$$\frac{N(N-1)}{2} \frac{N}{N-1} \frac{1}{V} g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{1}{2} N\rho g(r) 4\pi r^2 dr \equiv \frac{1}{2} N\rho g(r) d^3r =$$

ολικός αριθμός
ζευγών από
N μόρια

Μέσος αριθμός ζευγών μορίων που βρίσκονται σε απόσταση
r έως r+dr μεταξύ τους.

Σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο ισχύει:

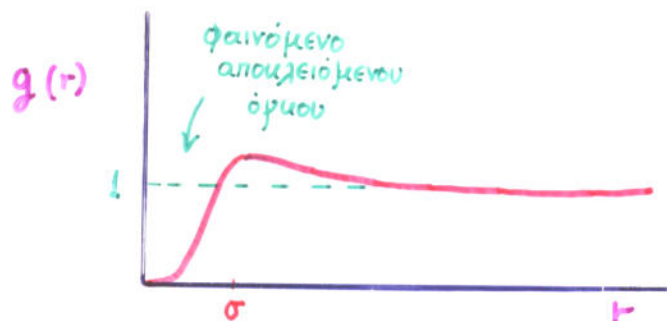
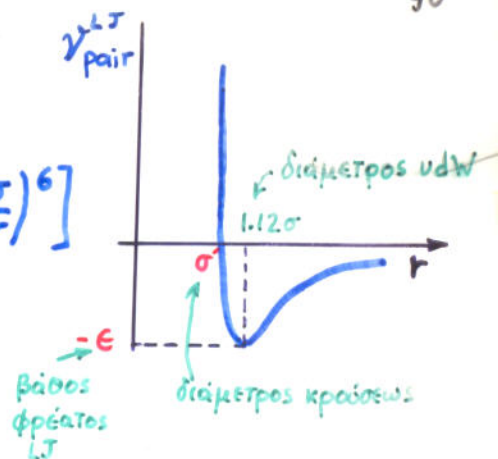
$$\left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathcal{A}(|r_i - r_j|) \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathcal{A}(|r_i - r_j|) \right\rangle =$$

$$\text{Γενικότερα: } \frac{1}{2} \left\langle N\rho \int d^3r \mathcal{A}(r) g(r) \int d^3r_1 \int d^3r_2 g(r_1, r_2) \mathcal{A}(r_1, r_2) \right\rangle$$

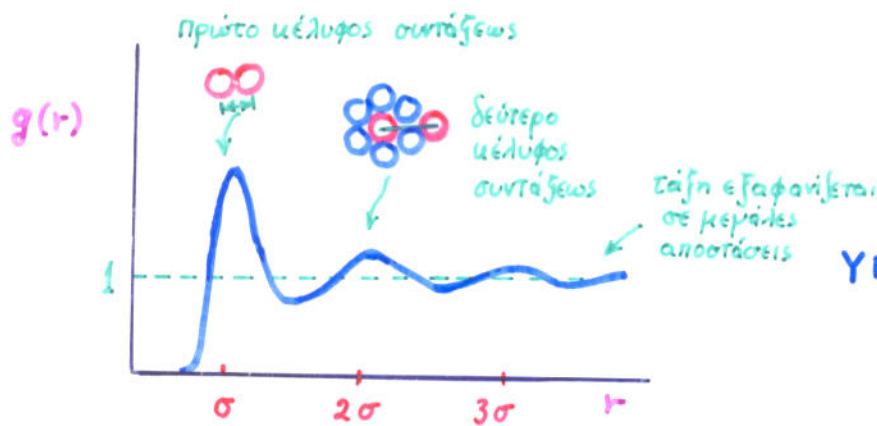
όπου $\mathcal{A}(r)$ οποιαδήποτε ποσότητα που εξαρτάται από την απόσταση
δύο μορίων.

Τυπική συμπεριφορά του $g(r)$

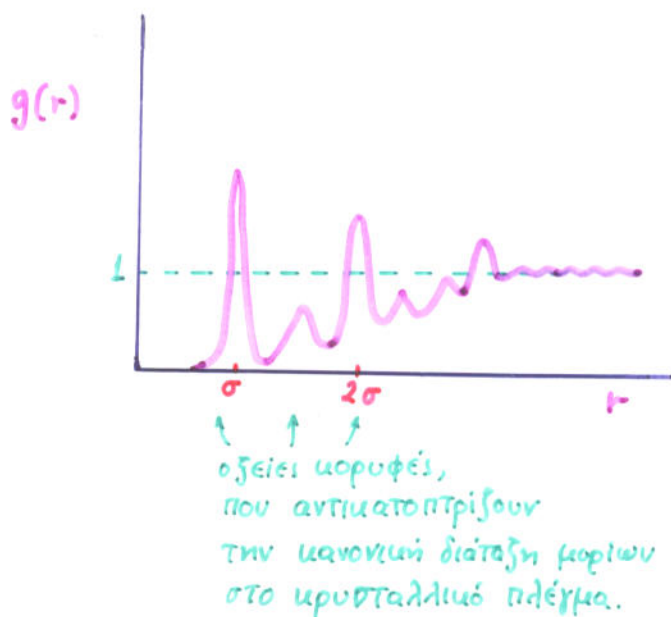
π.χ. Ρευστό Lennard-Jones,
$$V_{pair}^{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



ΑΕΡΙΟ Πολύ ασθενή στοιχειακή δομή



ΥΓΡΟ Τάξη σε μικρές αποστάσεις (short range structure)



ΣΤΕΡΕΟ Τάξη σε μεγάλες αποστάσεις
π.χ. σε κρύσταλλο fcc
μέγιστα σε $r/\sigma = 1.12, r/\sigma = 1.58,$
 $r/\sigma = 2.24, \dots$

Διαφορά φάσεως μεταξύ ακτίνων μέσω του j και μέσω του σημείου αναφοράς O στο σημείο B :

$$\phi_j = 2\pi \frac{a+b}{\lambda} = -r_j \cdot \tilde{\eta} \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = -r_j \cdot k \quad (1.5.19)$$

όπου $\tilde{k} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \tilde{\eta} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} (\underline{u} - \underline{u}_0) = \text{"Άνυσμα σκέδασης"} \quad (1.5.20)$
(scattering vector)

Ηλεκτρικό πεδίο στο B λόγω σκέδασης από το j :

$$E_j = A \cos [2\pi \nu t - \phi_j]$$

\swarrow
πλάτος
ταλάντωσης
 \swarrow
συχνότητα
ταλάντωσης

Συνολικό ηλεκτρικό πεδίο από όλους τους σκεδαστές

$$E = \sum_{j=1}^N A \cos [2\pi \nu t - \phi_j] \quad (1.5.21)$$

Ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη της μέσης τιμής του E^2

κατά μία περίοδο:

$$I(\theta) = K \frac{\int_0^{1/\nu} E^2 dt}{\int_0^{1/\nu} dt} = K \nu A^2 \int_0^{1/\nu} \left(\sum_{j=1}^N \cos [2\pi \nu t - \phi_j] \right)^2 dt =$$

$$= K \nu A^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_0^{1/\nu} \cos [2\pi \nu t - \phi_i] \cos [2\pi \nu t - \phi_j] dt =$$

$$= K \nu A^2 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_0^{1/\nu} \{ \cos (4\pi \nu t - \phi_i - \phi_j) + \cos (\phi_i - \phi_j) \} dt =$$

$$= K \nu A^2 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos (\phi_i - \phi_j) \frac{1}{\nu} = K \frac{A^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos (\phi_i - \phi_j) \quad (1.5.19)$$

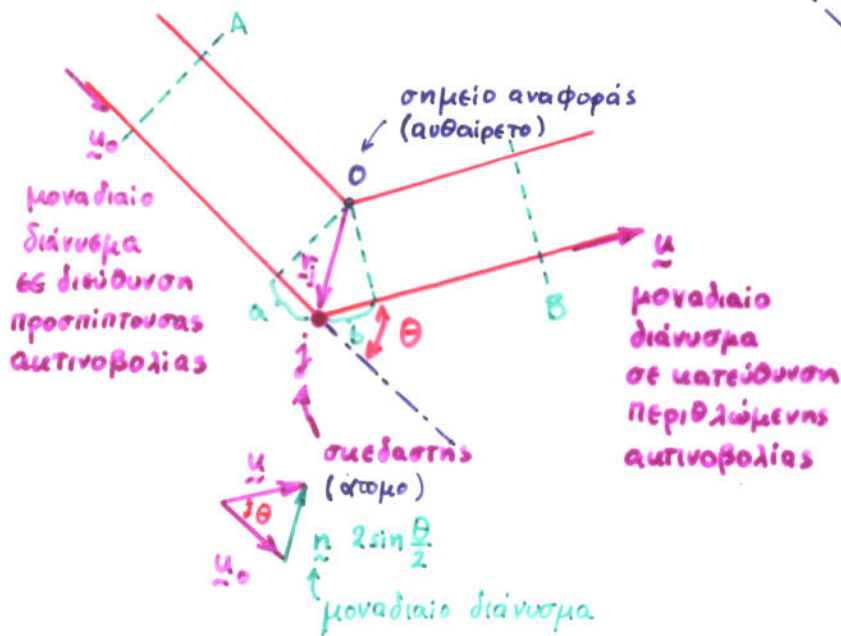
$$= K \frac{A^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos [\tilde{k} \cdot (r_i - r_j)]$$

Καθώς $\theta \rightarrow 0$, $I(\theta) \rightarrow I(0) = K \frac{A^2}{2} N^2$ (σκεδαζόμενη ακτινοβολία υπό γωνία $\theta \rightarrow 0$)

και επομένως

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos [\tilde{k} \cdot (r_i - r_j)] \quad (1.5.22)$$

1.5.4. Πειραματική μέτρηση της $g(r)$: Περίθλαση ακτίνων X ή νετρονίων



Απλός υπολογισμός της περιθλώμενης έντασης από ένα σύνολο N σκεδαστών.

Προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει τη διεύθυνση \underline{u}_0 .

Περιθλώμενη ακτινοβολία μελετάται υπό γωνία θ .

Μοναδιαίο σίνοσμα κατά διεύθυνση περιθλώμενης ακτινοβολίας: \underline{n}

\underline{r}_j : θέση ενός από τους σκεδαστές σκεπτικά με σημείο αναφοράς O .

Θεωρείται μόνον η ακτινοβολία που σκεδάζεται υπό την ίδια σιμότητα όπως η προσπίπτουσα

(Ελαστική σκέδαση: elastic scattering)

Φάση ακτινοβολίας εξαρτάται από το δρόμο.

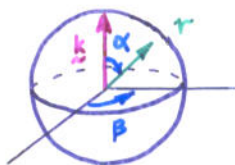
Διαφορά δρόμων μεταξύ ακτίνων μέσω του j και μέσω του O :

$$a + b = \underline{r}_j \cdot \underline{u}_0 - \underline{r}_j \cdot \underline{u} = \underline{r}_j \cdot (\underline{u}_0 - \underline{u}) = -\underline{r}_j \cdot \underline{n} \cdot 2 \sin \frac{\theta}{2} = -2 \underline{r}_j \cdot \underline{n} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.5.18)$$

όπου \underline{n} = μοναδιαίο σίνοσμα κατά την κατεύθυνση $\underline{u} - \underline{u}_0$

Η παραπάνω ανάλυση ισχύει για μία συγκεκριμένη ακεκκόνιση των συστήματος των N σκεδασιών. Λαμβάνοντας τη μέση τιμή ως προς όλες τις ακεκκονίσεις σε ένα ομογενές και ισότροπο ρευστό,

$$\begin{aligned} \frac{I(\theta)}{I(0)} &= \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos[\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N 1 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \cos[\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle = \\ &\stackrel{\text{ορισμός } g_N^{(2)}}{=} \frac{1}{N} + \frac{\rho^2}{N^2} \int g_N^{(2)}(\underline{r}_i, \underline{r}_j) \cos[\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] d\underline{r}_i d\underline{r}_j = \\ &= \frac{1}{N} + \frac{\rho^2}{N^2} V \int g(\underline{r}_{ji}) \cos[\underline{k} \cdot \underline{r}_{ji}] d\underline{r}_{ji}, \text{ ή} \\ \frac{I(\theta)}{I(0)} &= \frac{1}{N} + \frac{\rho}{N} \int g(\underline{r}) \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r} \end{aligned} \quad (1.5.23)$$



Χρησιμοποιώντας σφαιρικές συντεταγμένες, το ολοκλήρωμα (1.5.23) μπορεί να γραφτεί σαν:

$$\begin{aligned} \int g(\underline{r}) \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r} &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin\alpha d\alpha g(r) \cos(kr \cos\alpha) = \\ &= - \int_0^\infty 2\pi r^2 g(r) dr \cdot \frac{1}{kr} \int_0^\pi d(kr \cos\alpha) \cos(kr \cos\alpha) = \\ &= \int_0^\infty \frac{2\pi r^2}{kr} g(r) dr \int_{-kr}^{kr} \cos y dy = \int_0^\infty 2\pi r^2 g(r) \frac{1}{kr} dr [\sin y]_{-kr}^{kr} = \\ &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr \end{aligned}$$

Επομένως,

"Συνάρτηση Ίσκαδίασης" (scattering function)

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{1}{N} \left[1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr \right] \quad (1.5.24)$$

Επίσης, το ολοκλήρωμα

$$\int g(\underline{r}) \sin(\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r} = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin\alpha d\alpha g(r) \sin(kr \cos\alpha) = \int_0^\infty \frac{2\pi r^2}{kr} g(r) dr \int_{-kr}^{kr} \sin y dy = 0 \quad (1.5.25)$$

και επομένως η (1.6.23) μπορεί να γράφεται σαν:

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = \frac{1}{N} \left\{ 1 + \rho \int g(\underline{r}) [\cos(\underline{k} \cdot \underline{r}) - i \sin(\underline{k} \cdot \underline{r})] d\underline{r} \right\} =$$

$$= \frac{1}{N} \left[1 + \rho \int g(\underline{r}) e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}} d\underline{r} \right] \quad (1.5.25)$$

Ορίζουμε τον **στατικό παράγοντα δομής (static structure factor) $S(\underline{k})$** σαν

$$S(\underline{k}) = 1 + \rho \int g(\underline{r}) e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}} d\underline{r}$$

Για ένα ισότροπο ρευστό, $S(k) = 1 + \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr$

Η σύνδεση μεταξύ $S(\underline{k})$ και πειραμάτων σκέδασης είναι η εξής:

$$S(\underline{k}) = N \frac{I(\theta)}{I(0)} = N \cdot \frac{\text{Σκεδαζόμενη ένταση υπό γωνία } \theta}{\text{Σκεδαζόμενη ένταση στο όριο } \theta \rightarrow 0} \quad (1.5.27)$$

- Η ποσότητα $S(\underline{k}) - 1$ είναι ο μετασχηματισμός κατά Fourier της ποσότητας $\rho g(\underline{r})$.
Κατά συνέπεια, η $g(\underline{r})$ μπορεί να ληφθεί από τον πειραματικό $S(\underline{k})$ μέσω αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier,

$$\rho g(\underline{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r}) [S(\underline{k}) - 1] d\underline{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi k^2 \frac{\sin(kr)}{kr} [S(k) - 1] dk \quad (1.5.28)$$

Δεδομένου ότι $\rho \int 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} dr = N \delta(k)$, είναι $\delta(k)$ συνάρτηση δ του Dirac, η εξίσωση (1.5.28) γράφεται συχνά

$$S(\underline{k}) - 1 = \rho \int [g(\underline{r}) - 1] e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}} d\underline{r} \quad (|\underline{k}| \neq 0) \quad (1.5.29)$$

Γενικές ιδιότητες του παράγοντα δομής:

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad S(k) \propto I(\theta)$$

$$S(k) - 1 = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} [g(r) - 1] dr, \quad g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{\infty} k \sin(kr) [S(k) - 1]$$

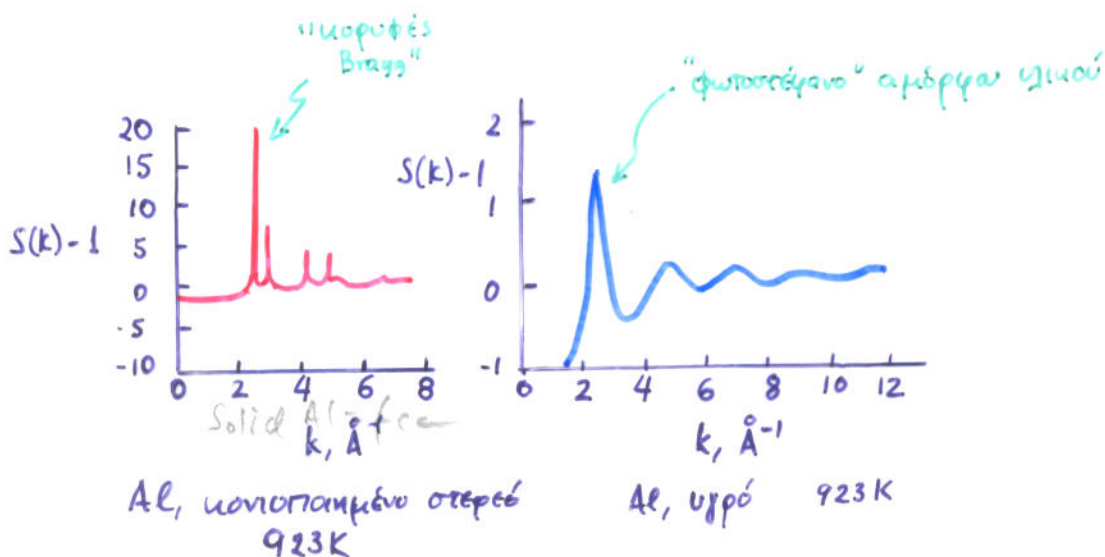
$S(k)$ εμφανίζει κορυφές σε τιμές $k = \frac{2\pi}{\Delta r}$, όπου Δr χαρακτηριστικές αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών μεγίστων της $g(r)$.

Η περιοχή χαμηλών k (περιοχή "μικρών γωνιών" = small angle region) του $S(k)$ περιέχει πληροφορία για δομικά χαρακτηριστικά με μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη. Η περιοχή υψηλών k (περιοχή "επιχειρών γωνιών" = wide angle region) περιέχει πληροφορίες για δομικά χαρακτηριστικά μικρής εμβέλειας.

Παράματα σκέδασης ακτίνων X, νετρονίων, ηλεκτρονίων υπό ευρείς γωνίες χρησιμοποιούνται για να βρεθεί το $g(r)$ σε υγρά.

Παράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρές γωνίες χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του σχήματος και διαστάσεων ολόκληρων αμυδρών σε ποσομετρικά υλικά.

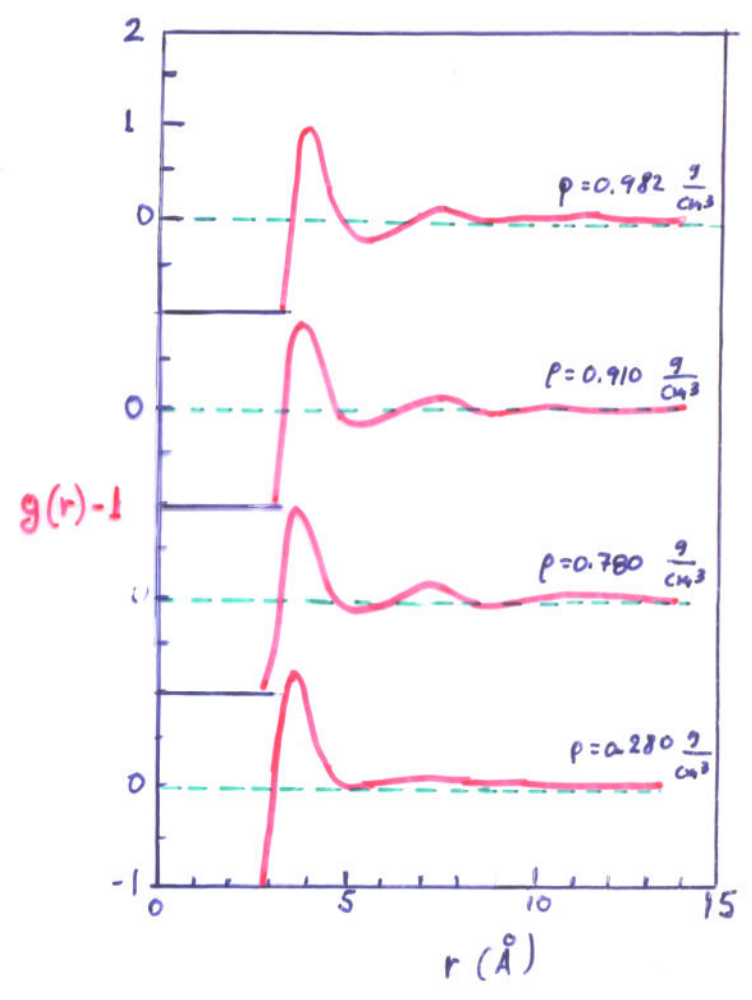
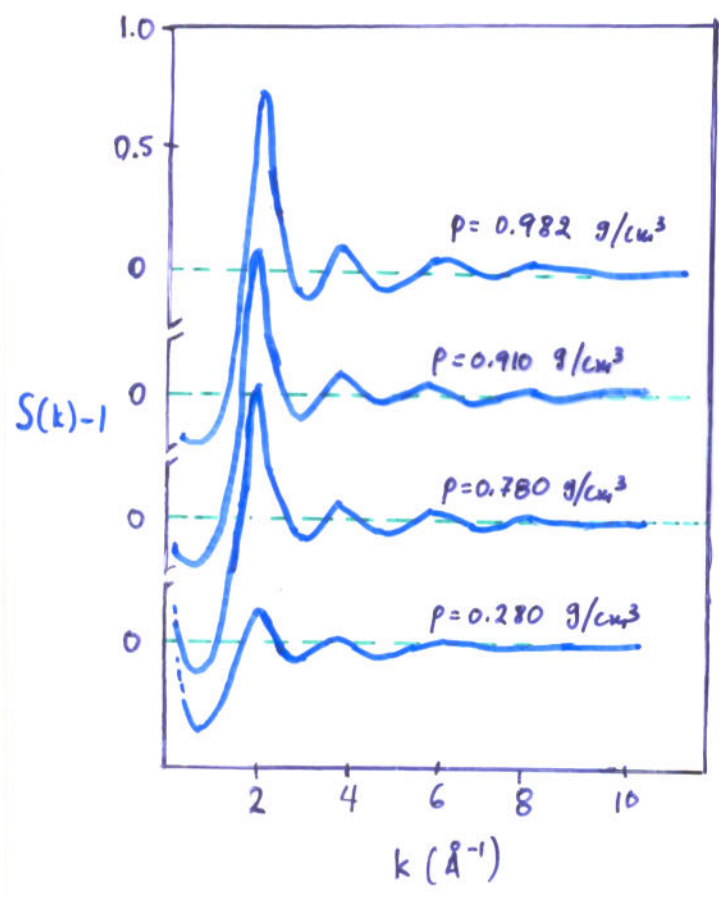
Παραδείγματα



Από, -125°C

(Pings, C.J. Chemical Engineering Education, Winter 1990, p.18)

Παράμετροι LJ:
 $\sigma = 3.38 \pm 0.06 \text{ \AA}$
 $\epsilon/k_B = 134 \pm 10 \text{ K}$



1.5.5. Θερμodynamικές ιδιότητες από τη συνάρτηση κατανομής ζευγών, $g(r)$

Εσωτερική ενέργεια

"Εσωτερική ενέργεια περισσεύας" (excess internal energy) ορίζεται ως προς τέλει αέριο στην ίδια πυκνότητα και θερμοκρασία.

$$U^{ex}(N, V, T) = U(N, V, T) - U^ig(N, V, T) \equiv \langle \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N) \rangle \quad (1.5.30)$$

Υποθέτοντας προσδεσιμότητα κατά ζεύγη για την ολική δυναμική ενέργεια, και συμβολίζοντας με $V_{pair}(r)$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης ενός ζεύγους,

$$U^{ex}(N, V, T) = (\text{Αριθ. μορίων}) \sum_{\substack{\text{όλες οι δυνατές} \\ \text{αποστάσεις } r \text{ από} \\ \text{ένα συγκεκριμένο μόριο}}} \left(\begin{array}{l} \text{Αναμενόμενος αριθμός μορίων} \\ \text{σε απόσταση } r \text{ και } r+dr \end{array} \right) V_{pair}(r) \frac{1}{2}$$

ή, χρησιμοποιώντας (1.5.16)

$$U^{ex}(N, V, T) = N \int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr V_{pair}(r) \frac{1}{2}, \quad \eta$$

$$U^{ex}(N, V, T) = U(N, V, T) - U^ig(N, V, T) = \frac{N}{2} \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) V_{pair}(r) dr. \quad (1.5.31)$$

"ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ"
(Energy Equation)

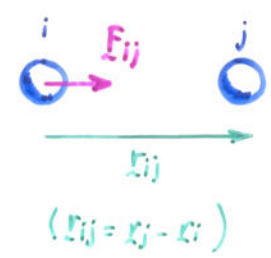
Πίεση

Έχουμε ήδη δει (θεώρημα virial για την περίπτωση προσδεσιμών κατά ζεύγη δυναμικών συναρτήσεων):

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (r_i - r_j) \cdot F_{ij} \right\rangle = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\substack{\text{όλα τα} \\ \text{ζεύγη}}} \sum (r_i - r_j) \cdot F_{ij} \right\rangle$$

Η δύναμη που εξασκείται μεταξύ δύο μορίων που διέπονται από το δυναμικό $V_{pair}(r)$ σχετίζεται με το δυναμικό ως εξής:

$$\underline{F}_{ij} = - \nabla_{\underline{r}_{ji}} V_{pair}(r_{ij}) = \nabla_{\underline{r}_{ij}} V_{pair}(r_{ij}) = \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \frac{\underline{r}_{ij}}{r_{ij}}$$



$\frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} > 0$
 υποδηλώνει ελκτική δύναμη

και επομένως

$$(\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \underline{F}_{ij} = - \underline{r}_{ij} \cdot \underline{F}_{ij} = - \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \frac{r_{ij}^2}{r_{ij}} = - r_{ij} \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \tag{1.5.32}$$

Αντικαθιστώντας στο θεώρημα virial, και χρησιμοποιώντας τον ορισμό της συνάρτησης $g(r)$,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \int_0^\infty \frac{N(N-1)}{2} \underbrace{\frac{N}{N-1} \frac{1}{V} 4\pi r^2 g(r) dr}_{\text{ποσοτό ζευγών που βρίσκονται σε απόσταση r έως r+dr}} \underbrace{\left[-r \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} \right]}_{\text{επιεισοφορία στη συνάρτηση virial από δεδομένο ζεύγος}}$$

$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r \frac{\partial V_{pair}}{\partial r} 4\pi r^2 g(r) dr \tag{1.5.33}$$

ΨΕΞΙΣΤΡΩΣΗ ΠΡΕΣΣΗΣ
(Pressure Equation)

Ισόθερμος Συντελεστής Συμπιεστότητας

Επισημαίναμε ήδη μία ενδιαφέρουσα σχέση ανάμεσα στον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας και τη συνάρτηση κατανομής ζευγών, που απορρέει από την κανονικοποίηση της συνάρτησης $g^{(2)}$ στο μέγα κανονικό σύστημα:

$$\rho^2 \int g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \rho^2 V \int g^{(2)}(\underline{r}_{12}) d\underline{r}_{12} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \tag{1.5.11}$$

Από την άλλη μεριά, ανάλυση των διακυμάνσεων στο μέγα Κανονικό Στατιστικό Σύστημα μας οδήγησε στο συμπέρασμα

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T \quad (1.5.34)$$

ισόθερμος συμπιεστικός
συντελεστής

Συνδυάζοντας (1.5.11) και (1.5.34),

$$\rho^2 V \int g^{(2)}(\underline{r}_{12}) d\underline{r}_{12} = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T + \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \rho^2 V \kappa_T + \rho^2 V^2 - \rho V$$

$$\eta' \quad \rho k_B T \kappa_T = \rho \int g^{(2)}(\underline{r}) d\underline{r} - \rho V + 1 = 1 + \rho \int g^{(2)}(\underline{r}) d\underline{r} - \rho \int d\underline{r}$$

$$\eta' \quad \rho k_B T \kappa_T = 1 + \rho \int [g^{(2)}(\underline{r}) - 1] d\underline{r} = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g^{(2)}(r) - 1] dr \quad (1.5.35)$$

ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ
(compressibility equation)

- Η εξίσωση συμπιεστότητας δεν προϋποθέτει προαπαιτούμενη της δυναμικής ενέργειας κατά σειρά.
- Εν όψει της εξίσωσης (1.5.29), μπορεί να εξαχθεί μία άλλη σχέση μεταξύ του ισόθερμου συμπιεστικού συντελεστή συμπιεστότητας και του παράγωγου όριου στο όριο $k \rightarrow 0$ (σχέση συμπιεστότητας και φάσματος περίθλασης)

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow \underline{0}} S(\underline{k}) = \rho k_B T \kappa_T = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} \quad (1.5.36)$$

προκύβη από
πεπερασμένα \underline{k} .
Δεν περιλαμβάνει
forward scattering.

1.5.6. Δυναμιό Μέσης Δυνάμεως (Potential of mean force)

Ορίζουμε μία συνάρτηση με μονάδες ενέργειας, χαρακτηριστική ενός ζεύγους μορίων, $w_N^{(2)}(r_1, r_2)$, ως εξής:

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) \equiv \exp[-\beta w_N^{(2)}(r_1, r_2)] \quad (1.5.37)$$

Εξ ορισμού της $g_N^{(2)}$ (εξίσ. 1.5.8):

$$g_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \exp[-\beta V(r_1, r_2, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N}{Z(N, V, T)}$$

Επομένως:

$$w_N^{(2)}(r_1, r_2) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{N(N-1)}{N^2} \frac{V^2}{Z(N, V, T)} \right] - \frac{1}{\beta} \ln \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N$$

Παίρνοντας τώρα την κλίση της $w_N^{(2)}(r_1, r_2)$ ως προς r_1 :

$$\nabla_{r_1} w_N^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\int \nabla_{r_1} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \exp[-\beta V(r_1, r_2, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N}{\int \exp[-\beta V(r_1, r_2, \dots, r_N)] d^3r_3 \dots d^3r_N}$$

Αλλά $-\nabla_{r_1} V(r_1, r_2, \dots, r_N) = F_1(r_1, r_2, \dots, r_N)$, ολική δύναμη πάνω στο 1 για δεδομένη απεικόνιση r_2, r_3, \dots, r_N

Σ' ένα ομογενές σύστημα, η $w_N^{(2)}(r_1, r_2)$ θα εξαρτάται μόνο από τη σχετική θέση r_{12} , και $\nabla_{r_1} w_N^{(2)}(r_1, r_2) = -\nabla_{r_{12}} w_N^{(2)}(r_{12})$
 $r_{12} = r_2 - r_1$

Έχουμε, λοιπόν

ολική δύναμη πάνω στο 1

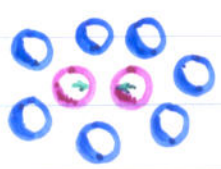
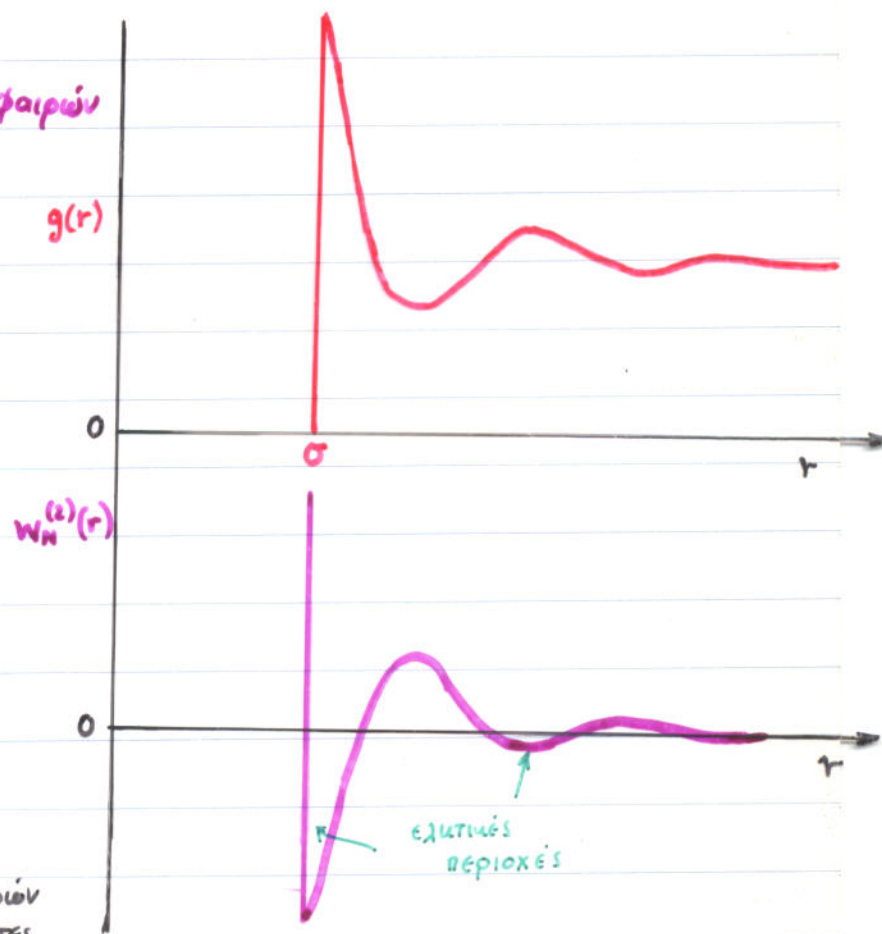
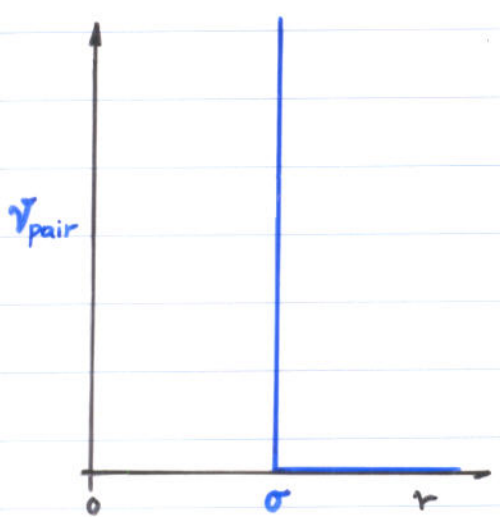
$$\nabla_{\mathbf{r}_{12}} W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{\int F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp[-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N}{\int \exp[-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N} = \langle F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \quad (1.5.38)$$

Από την εξίσωση (1.5.38) είναι φανερό πως η ποσότητα

$W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \equiv -k_B T \ln g_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα δυναμικό που προμαλεί τη δύναμη αλληλεπίδρασης που αισθάνεται το μόριο 1 από όλα τα άλλα μόρια, για δεδομένη σχετική θέση \mathbf{r}_{12} των 1, 2. Η δύναμη αυτή αποτελεί μέσο όρο ως προς όλες τις δυνατές απεικονίσεις των υπόλοιπων $(N-2)$ μορίων. Γι' αυτό το λόγο η ποσότητα $W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ ονομάζεται και **δυναμικό μέσης δυνάμεως (potential of mean force)**.

Είναι αξιοπαρατήρητο πως το δυναμικό $W_N^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ μπορεί να είναι ελπιτικό για ορισμένες περιοχές της απόστασης r_{12} , ακόμα και σε περιπτώσεις όπου το δυναμικό $\gamma_{pair}(\mathbf{r}_{12})$ είναι καθαρά απωστικό.

Παράδειγμα: Σύστημα σκληρών σφαιρών



Ερμηνεία:
 Βραβηρισμός κεντρικών σφαιρών από περιβάλλουσες σφαίρες οδηγεί σε ισοδύναμη έλξη (effective attraction) μεταξύ κεντρικών σφαιρών

1.5.7. Οριακή συμπεριφορά της $g(r)$ σε χαμηλές πυκνότητες.

Εφαρμογή: Δεύτερος συντελεστής virial σαν συνάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης ζευγών μορίων.

Καθώς η πυκνότητα ρ ενός ρευστού μειώνεται, η αλληλεπίδραση δύο μορίων σε καθορισμένη απόσταση r μεταξύ τους δεν επηρεάζεται από τα υπόλοιπα $(N-2)$ μόρια.

Έτσι, το δυναμικό μέσης δύναμης $W_N^{(2)}(r) \rightarrow \mathcal{V}_{pair}(r)$

και

Καθώς $\rho \rightarrow 0$, $g(r) \rightarrow \exp[-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)]$ ΟΡΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ $g(r)$ (1.5.39)

Εφαρμογή

Χρησιμοποιώντας το όριο χαμηλής πυκνότητας για την $g(r)$, εφό. (1.5.39), μέσα στην εξίσωση πίεσης (1.5.33), παίρνουμε:

Χαμηλές πυκνότητες:

$$\frac{\beta P}{\rho} \approx 1 - \frac{2\pi\beta}{3} \rho \int_0^\infty \exp[-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)] r^3 \frac{d\mathcal{V}_{pair}}{dr} dr =$$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \int_0^\infty r^3 d[\exp\{-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)\}] =$$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \left\{ [r^3 \exp\{-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)\}]_0^\infty - \int_0^\infty \exp[-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)] 3r^2 dr \right\} =$$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ R^3 - 3 \int_0^R \exp[-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)] r^2 dr \right\} =$$

\downarrow
 $3 \int_0^R r^2 dr$

$$= 1 + \frac{2\pi}{3} \rho 3 \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - \exp\{-\beta \mathcal{V}_{pair}(r)\}] r^2 dr$$

ή

$$\frac{BP}{P} = 1 - 2\pi\rho \int_0^{\infty} [\exp\{-\beta\mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\} - 1] r^2 dr$$

ή

$$\frac{BP}{P} = 1 + B_2(T)\rho$$

Καταστατική εξίσωση virial,
με απουσία όλων των όρων
πέραν του δεύτερου

όπου

Δεύτερος συντελεστής virial

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} [\exp\{-\beta\mathcal{V}_{\text{pair}}(r)\} - 1] r^2 dr \quad (1.5.40)$$

Συνάρτηση Συσχέτισης Ζευγών $h(r)$ (pair correlation function)
 και Συνάρτηση Άμεσης Συσχέτισης Ζευγών $c(r)$ (direct correlation function)

ΟΡΙΣΜΟΣ: Συνάρτηση συσχέτισης ζευγών, $h(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \equiv g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - 1$

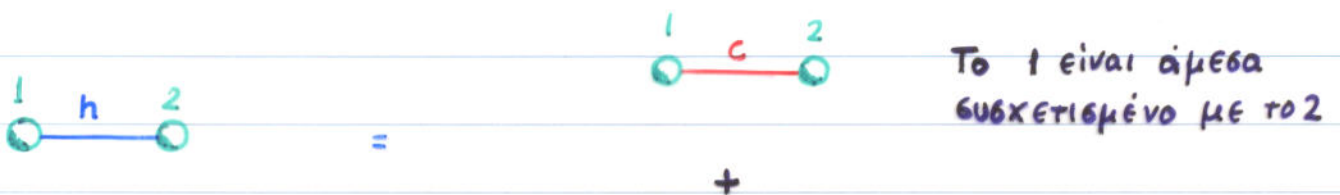
Για ομογενές, ισότροπο ρευστό, $h(r_1, r_2) = h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$

Η h είναι μέτρο της ολικής επίδρασης που ασκεί ένα μόριο 1 πάνω σ' ένα άλλο μόριο 2 που βρίσκεται σε απόσταση r_{12} από το 1 (total correlation)

Ornstein και Zernike (1914): Χωρισμός της $h(r_{12})$ σε δύο κομμάτια:

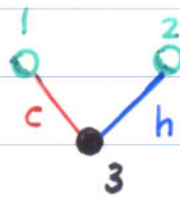
Συνάρτηση άμεσης συσχέτισης $c(r_{12})$

Συνάρτηση έμμεσης συσχέτισης $h(r_{12}) - c(r_{12})$



Το 1 είναι άμεσα συσχετισμένο με το 2

θέσεις 1 και 2 είναι συσχετισμένες γιατί



Το 1 είναι άμεσα συσχετισμένο μ' ένα τρίτο μόριο 3, το οποίο με τη σειρά του είναι συσχετισμένο με το 2 (άμεσα ή έμμεσα, μέσω άλλων μορίων).

Εξίσωση Ornstein - Zernike:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{32}) d^3 r_3$$

Αποτελεί έναν ορισμό της c .

Αναδρομική εφαρμογή της εξίσωσης Ornstein-Zernike δίνει:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) c(r_{32}) d^3 r_3 + \rho^2 \iint c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) d^3 r_3 d^3 r_4 + \dots$$



(άθροισμα "αλυσίδων" από άμεσες συσχετίσεις που έχουν τα άκρα τους στα 1 και 2 και διέρχονται από άλλα μόρια του υγρού).

Η εξίσωση Ornstein-Zernike γίνεται ιδιαίτερα απλή στο μετασχηματισμένο χώρο Fourier, αξιοποιώντας το θεώρημα συνέλιξης.

Έστω $\hat{h}(\underline{k}) = \int h(\underline{r}) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r$, $\hat{c}(\underline{k}) = \int c(\underline{r}) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r$

Η εξίσωση O-Z δίνει: $\hat{h}(\underline{k}) = \hat{c}(\underline{k}) + \rho \hat{c}(\underline{k}) \hat{h}(\underline{k})$

$$\text{ή } \hat{h}(\underline{k}) = \frac{\hat{c}(\underline{k})}{1 - \rho \hat{c}(\underline{k})}$$

Σχέση με τον παράγοντα δομής

Έχουμε δείξει $S(\underline{k}) = 1 + \rho \int [g(\underline{r}) - 1] e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r = 1 + \rho \hat{h}(\underline{k})$ ($\underline{k} \neq 0$)

επομένως $S(\underline{k}) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(\underline{k})}$

Η $\hat{c}(\underline{k})$ είναι πειραματικά προσδιορίσιμη.

Η εξίσωση συμπιεστότητας δίνει:

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow 0} S(\underline{k}) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^i g} = \rho k_B T \kappa_T = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(0)} \Rightarrow$$

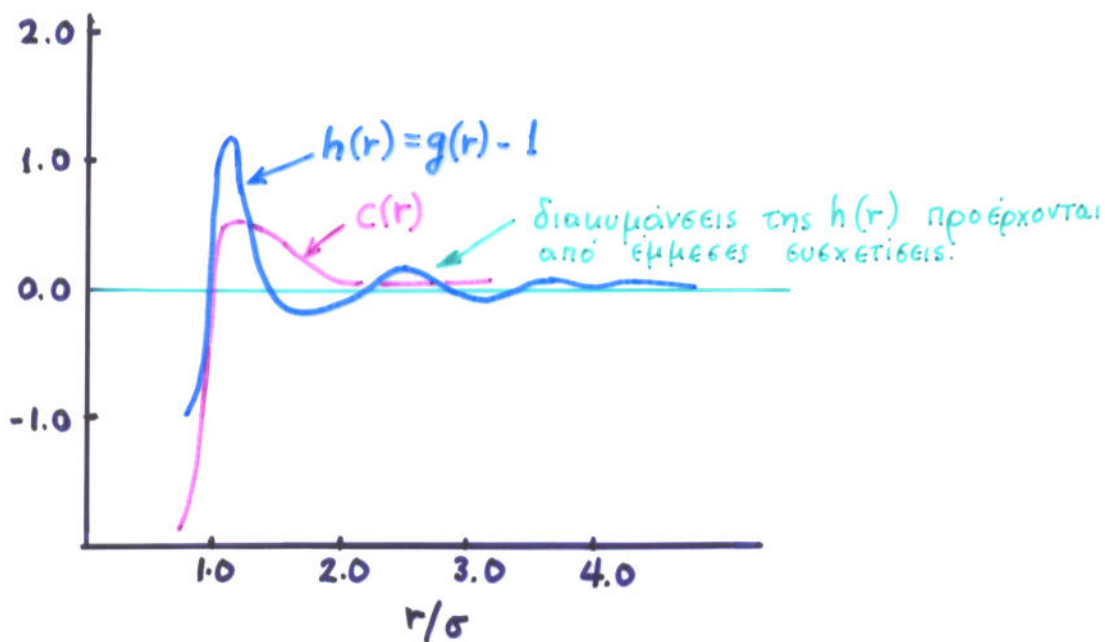
$$\Rightarrow \hat{c}(0) = 1 - \frac{1}{\rho k_B T \kappa_T} = 1 - \frac{\kappa_T^i g}{\kappa_T}$$

Ποιός ο λόγος εισαγωγής της $c(r)$?

Γενική παρατήρηση: Η $c(r)$ έχει εμβέλεια συγγενική μ' αυτή του δυναμικού αλληλεπίδρασης ζεύγους $V_{pair}(r)$. (δηλ. είναι σημαντικά διαφορετική του μηδενός για αποστάσεις συγγενικές με την εμβέλεια του δυναμικού).

Κατά συνέπεια, σε μη ιοντικά ρευστά, η εμβέλεια της $c(r)$ θα είναι σημαντικά μικρότερη της της $h(r)$.

π.χ. ρευστό Lennard-Jones:



Σε μοριακά ρευστά πρέπει να θεωρηθούν συσχετίσεις τόσο εντός των μορίων (ενδομοριακές) όσο και μεταξύ των μορίων (διαμοριακές). Μια επέκταση της εξίσωσης Ornstein-Zernike για μοριακά ρευστά αποτελεί τη βάση του μοντέλου RISM (Reference Interaction Site Model) των Chandler and Andersen (1972).

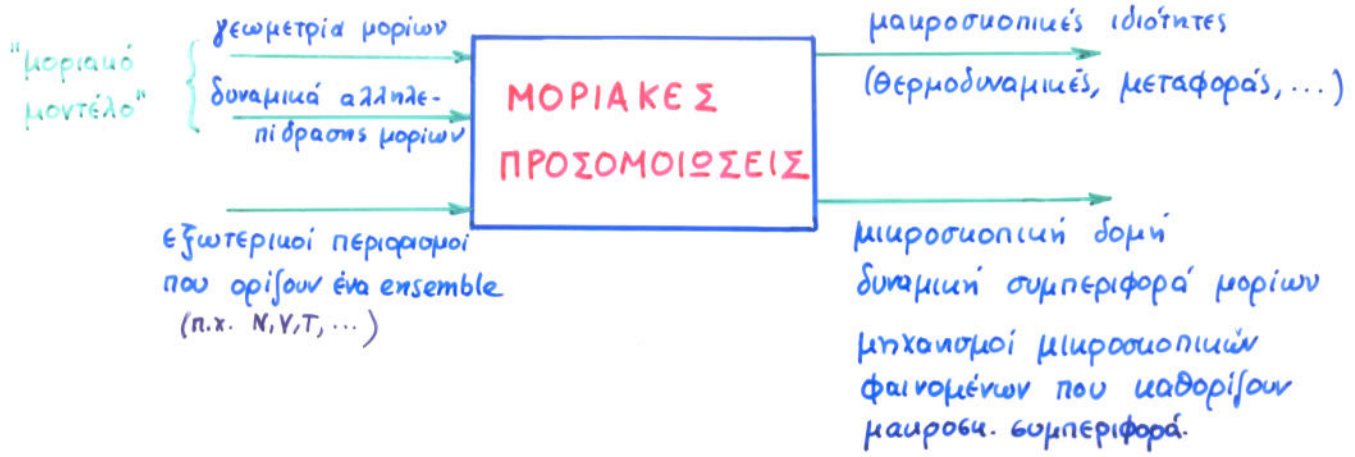
2. ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

2.1. Εισαγωγή

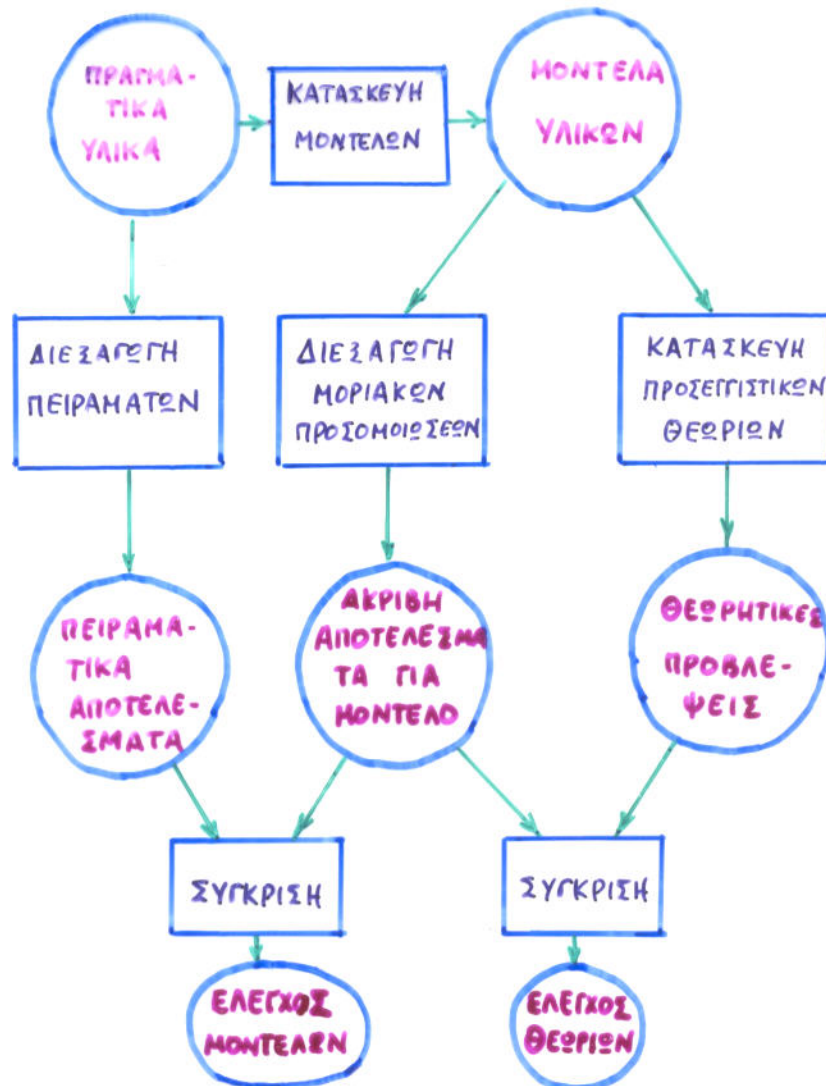
- **Δυσκολία στην εφαρμογή στατιστικής μηχανικής:** Παρά την ύπαρξη ενός αυστηρού formalismού για την πρόβλεψη μακροσκοπικών ιδιοτήτων δεδομένης της Χαμιλτονιανής ενός υλικού συστήματος, η αναλυτική επίλυση αυτού του formalismού είναι αδύνατη για τα περισσότερα υλικά συστήματα που μας ενδιαφέρουν στην 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 κυμαίνεται, ανάλογα με τους σκοπούς του ερευνητή.

Γενική έκφραση δυναμικής ενέργειας:

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

κυματισμένες κέντρων
αλληλεπίδρασης

(π.χ. συνεταγμένες 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 συνεκτικής ενέργειας

των πλέγματος στερεού αρχικά προέρχεται

από αλληλεπίδρασεις υψηλότερης τάξεως

από τις αλληλεπίδρασεις ζεύγους.)

Στην πράξη, όρος τριών σωμάτων

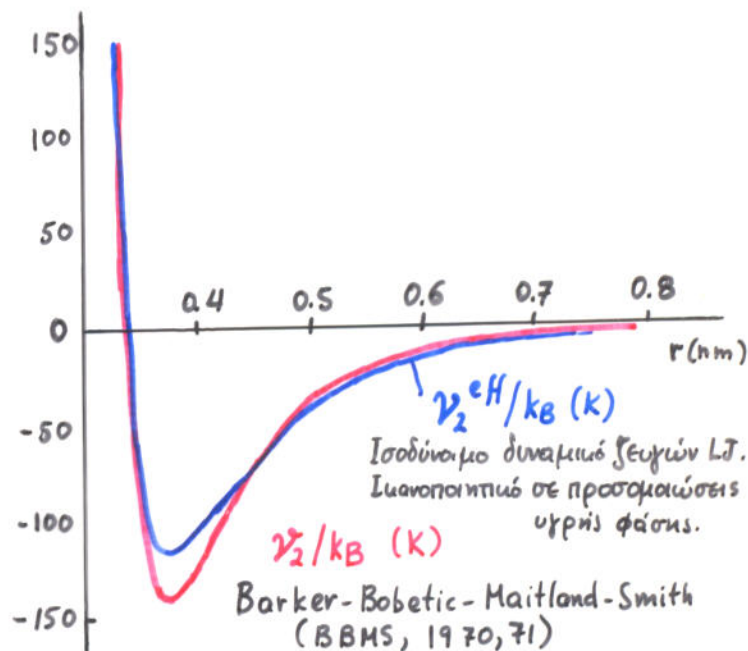
και όροι υψηλότερης τάξεως απορροφείται

σε ένα ισοδύναμο δυναμικό ζευγών, το

οποίο κατ' ανάγκη διαφέρει από το

πραγματικό δυναμικό ζευγών και παρασιτάει

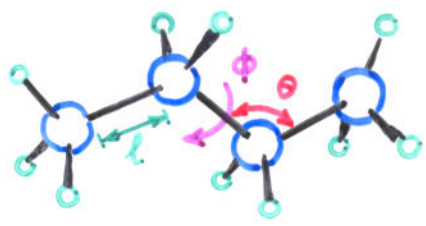
κάποια εξάρτηση από τα ρ, T .



Πολύ αυριές: βασισμένο σε πειράματα
εμέδωσης μοριακών αυτίνων, φασματοσκοπία
διμερών αρχά, αναστραφή πειραματιών
τιμών του δεύτερου συντελεστή νιναί,
ιδιότητες του υφρογαλαμά στερεού,
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 ελαστικής δεσμής: $V_b(l) = \frac{1}{2} k_b (l - l^0)^2$, η πιο σύνθετες εκφράσεις ^{↑ μήκος ισορροπίας δεσμού}

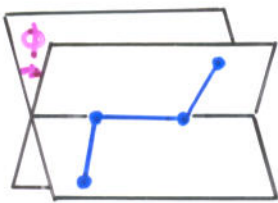
Συνήθως αρκεί το μήκος δεσμών να διατηρείται σταθερό (στην τιμή l^0), που σημαίνει $k_b \rightarrow \infty$, ειτός εάν επιδιώκεται η πρόβλεψη φασμάτων δονήσεως.

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

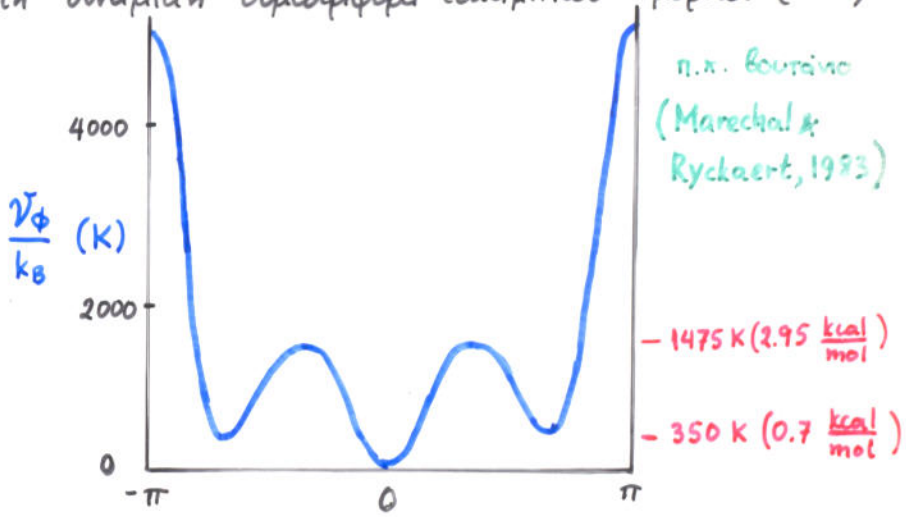
Συχνά οι γωνίες δεσμών λαμβάνονται σταθερές ($k_\theta \rightarrow \infty$).

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

Δυναμικό περιστροφής δεσμών



Διέδρη γωνία περιστροφής φ



π.π. Βουτσίνο (Marechal & Ryckaert, 1983)

- 1475 K (2.95 kcal/mol)

- 350 K (0.7 kcal/mol)

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.

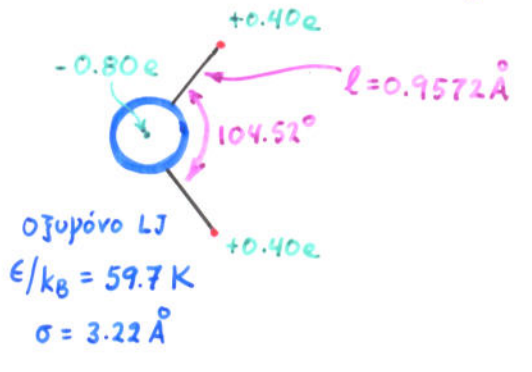
Τα μερικά φορτία αλληλεπιδρούν με δυνάμεις Coulomb:

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

Παράδειγμα: Μοντέλα νεραϊ (H₂O)

"transferable intermolecular potentials"

1. Μοντέλο "TIPS" (Jorgensen, 1981)

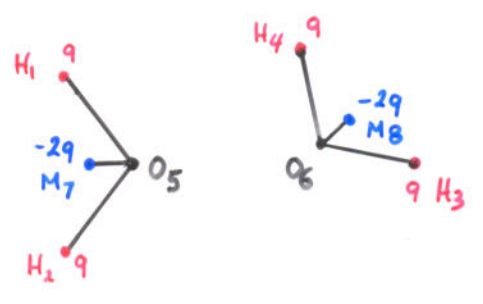


Μόριο H₂O αναπαρίσταται απλά σαν αποτελούμενο από ένα κέντρο οξυγόνου τύπου Lennard-Jones, και τρία μερικώς φορτία.

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 δίμεραϊ H₂O, υπολογισμένης μέσω υβαντομηχανικής μεθόδου configuration-interaction (CI)



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

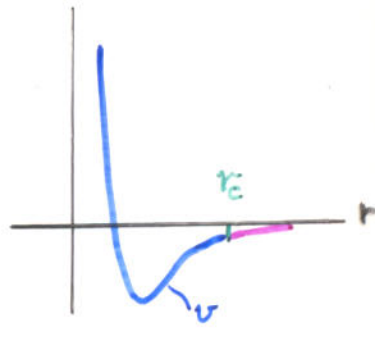
Έκφραση ενέργειας δίμεραϊς:

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

2.2.2. Άθροιση της ολικής συνάρτησης δυναμικού.

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} \sum (100\text{δύναμο}) \text{δυναμικό ζευγών, π.χ. LJ } v(r_{ij})$$

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



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

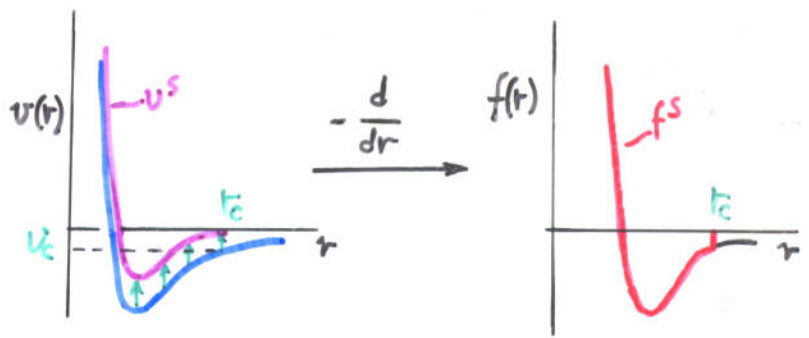
ΠΡΟΒΛΗΜΑ: Απλή αποκοπή δημιουργεί άπειρη δύναμη σε απόσταση r_c (καταστροφική διατήρησης ενέργειας σε MD)

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 (προσλαλεί αστάθεια σε MD)

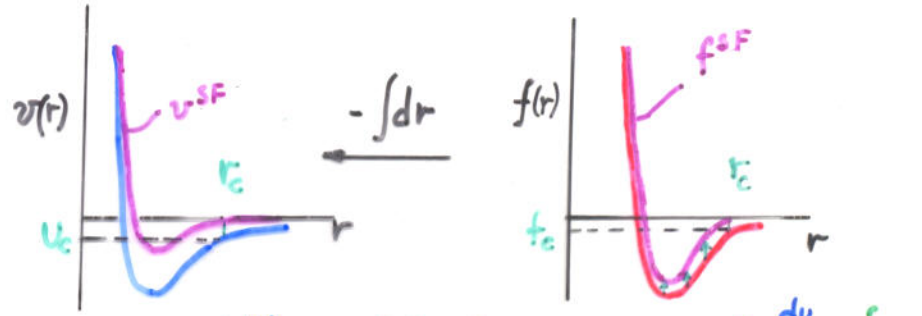


$$v^s(r) = \begin{cases} v(r) - v_c, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}$$

β. Δυναμικό μετατοπισμένης δύναμης (shifted force potential)

- Ασυνέχεια μόνο στην πρώτη παράγωγο της δύναμης

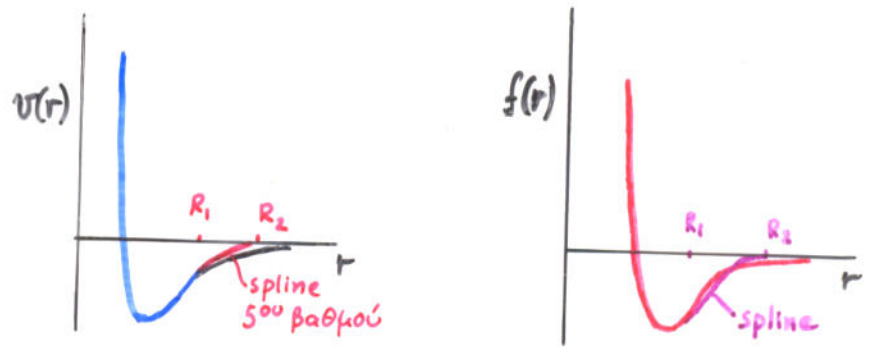
- **ΠΡΟΒΛΗΜΑ:** Η φύση των αλληλεπιδράσεων έχει μεταβληθεί. Απαιτείται δόρωση αποτελεσμάτων για εύρεση ιδιοτήτων αρχικού συστήματος.



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

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 \int 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 αποκοπή 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 αποκοπή 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: $O(N^2)$

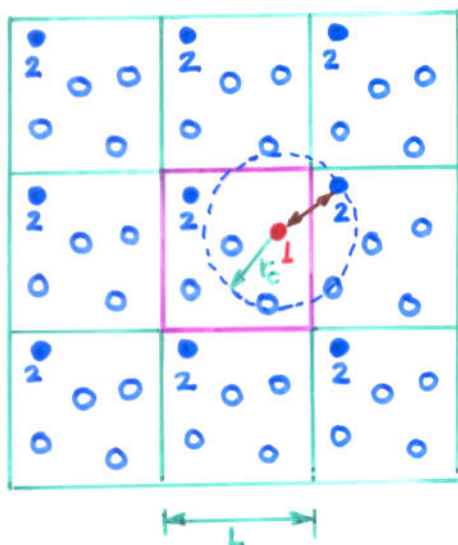
Πρέπει πάντα να ελέγχεται ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ανεξάρτητα του μεγέθους του συστήματος προσομοίωσης.

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, μικροκρυστάλλος) χρησιμοποιούνται

ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Περιοδικές οριακές συνθήκες περιγράφουν 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.

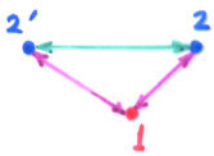
Η περιοδικότητα του συστήματος δεν επηρεάζει θερμοδυναμικές ιδιότητες αν το κουτί είναι αρκετά μεγάλο. (π.χ. σε σύστημα ατόμων $L\sigma$, το άτομο δεν "αισθάνεται" την περιοδική γεωμετρία αν $L \gg 6\sigma$).

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες αποκρίνουν διακυμάνσεις μεγάλου μήκους κύματος (π.χ. διακυμάνσεις πυκνότητας με μήκος κύματος $\gg L$). Γι' αυτό το λόγο, η προσομοίωση καταστάσεων στη γειτονιά ενός ορισμένου 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 $L/2 \gg r_c$, 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 ισοπέστων 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

μία βελόνα πάνω σε επιφάνεια με παραγμένες παράλληλες γραμμές

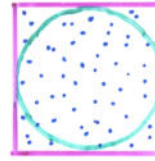
$N_{\text{trials}} = 3407$ φορές, και μετρώοντας τον αριθμό των φορών N_{hits} κατά τις οποίες η βελόνα διασταύρωσε μία γραμμή. Το αποτέλεσμα του πειράματος χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του π :

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

Ένας σημερινός υπολογιστής μπορεί να υπολογίσει το π με 3 σημαντικά ψηφία αν εκτελέσει το πείραμα του Buffon 10^7 φορές. Σφάλμα της εκτίμησης: $O(N_{\text{trials}}^{-1/2})$

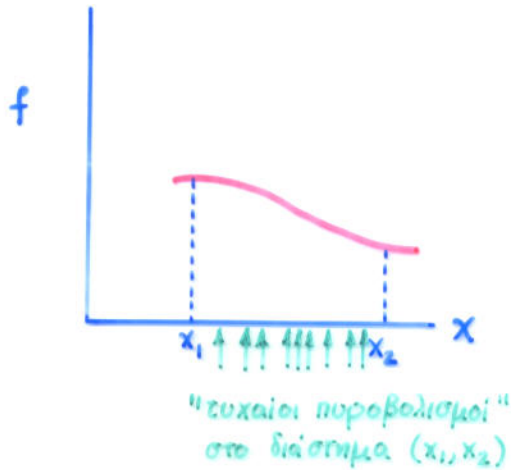
Ένα δεύτερο παράδειγμα πειράματος Monte Carlo τύπου "hit or miss":

Ευτίμηση του π με μέτρηση του
βάραξ βροχιάς 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

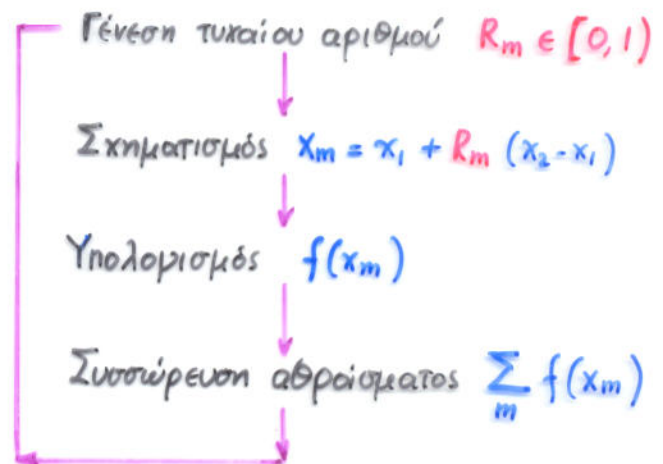
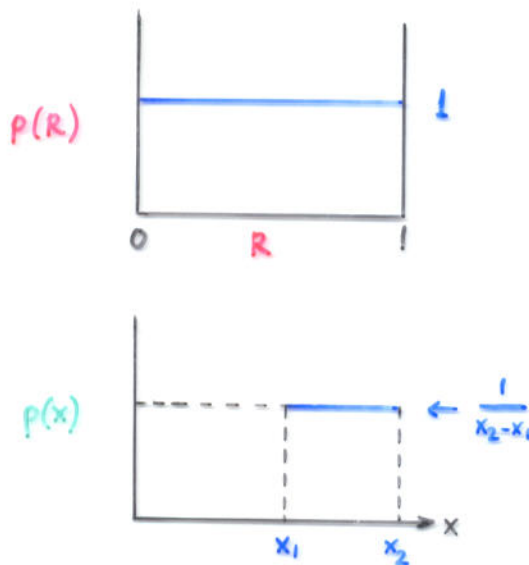


Πρόβλημα: Να υπολογισθεί το ολοκλήρωμα

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

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

(Monte Carlo sample mean integration)



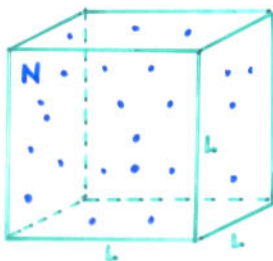
Μετά από ευτέλεση του πειράματος N_{trials} φορές, έχουμε μία ευτίμηση του ολοκληρώματος σαν

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

(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 μία 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

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

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

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

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

$$Z = \frac{V^N}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} \exp[-\beta \mathcal{V}(\underbrace{r_1^{(m)}, \dots, r_N^{(m)}})]$$

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 μία 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 μέσων 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 μιά τέτοια δειγματοληψία, τότε ο υπολογισμός κάθε μέσης τιμής $\langle f \rangle$ ανάγεται σε μιά 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 Μαρκοβ 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 ορισμένης πάνω 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

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

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

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

move probability attempt probability acceptance probability

δηλ.

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

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 φάση του \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 ριζοί 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 ριζοί πιθανοτήτων. Αυτή η διαπίστωση κάνει ιδιαίτερα ευκέρη την εφαρμογή του αλγόριθμου MR²T² 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-ρίθμ. 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 εκκτίμηση 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 απλού ρευστά με τον αλγόριθμο Metropolis (π.χ. υγρά αργά, παρισταμένου με αλληλεπιδράσεις LJ προσέγγιές κατά Jeffrey).

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

Αντιστοιχίες:

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

Καταστάσεις (σημεία) \rightarrow Απεικονίσεις

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

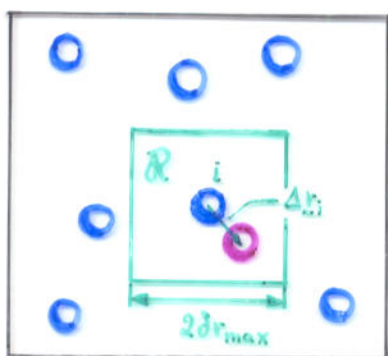
($d\mathbf{r}^N$ = στοιχειώδης όγκος χώρου απεικονίσεων)

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

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

Εν κατακλείσει, C είναι συμμετρικός

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 αλληλ 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 βαθμούς 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 δίεδρη 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 (παρμλότεροι 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 μέσων 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 ωριετροφικών παραμέτρων τάξης.)
- Μέση τετραγωνική μετατόπιση κέντρων μαζας μορίων σε προσομοίωση ρευστού πρέπει ν' αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. (δυμεριφορά 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

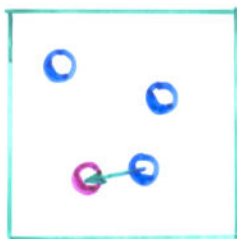
$$\rho(\underline{\xi}^N; V) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{V}(\underline{\xi}^N; V) + PV)]}{Z_{NPT}} V^N = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{V}(\underline{\xi}^N; V) + PV) + N \ln V]}{Z_{NPT}}$$

Λόγος πιθανοτήτων δύο καταστάσεων:

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

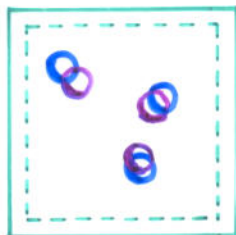
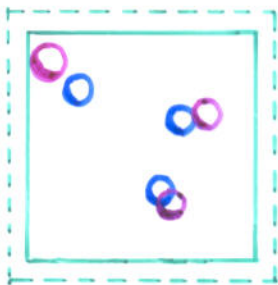
$$\text{ή } \frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\left[-\beta\left(\Delta\mathcal{V} + P\Delta V - \frac{N}{\beta} \ln \frac{V_n}{V_m}\right)\right]$$

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 κουτιού,
υπό διατήρηση όλων των ανηγμένων
εντεταγμένων των ατόμων.
(μετατόπιση τύπου affine των ατομικών κέντρων)

Υπολογισμός μεταβολής ενέργειας κατά κίνηση διαύμανσης 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 υπολογίσει για $n \gg 1$).

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

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}

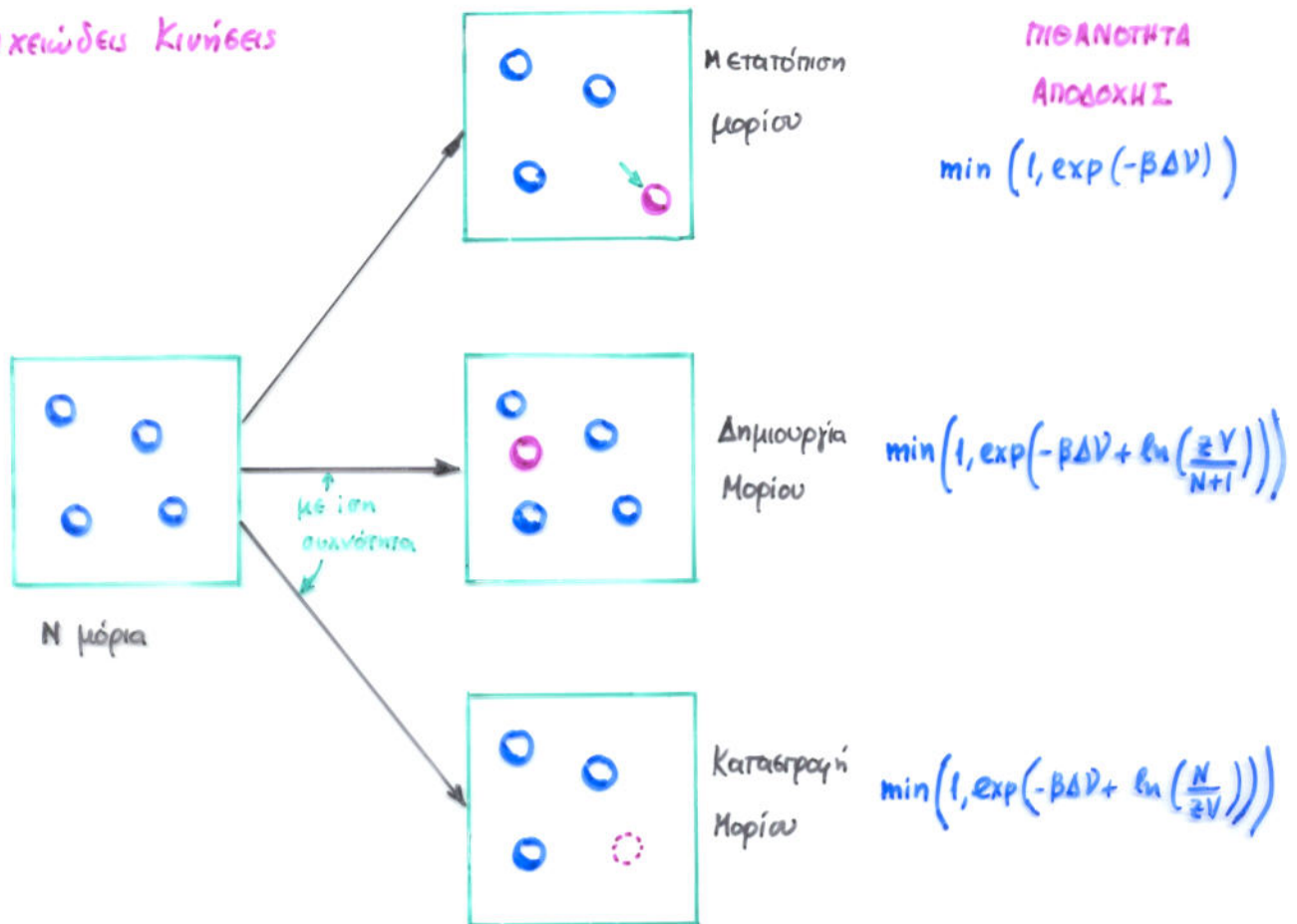
- Αν $N_n - N_m = -1$ ($m \rightarrow n$: κατασπαγή ενός μορίου)

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

- 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

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

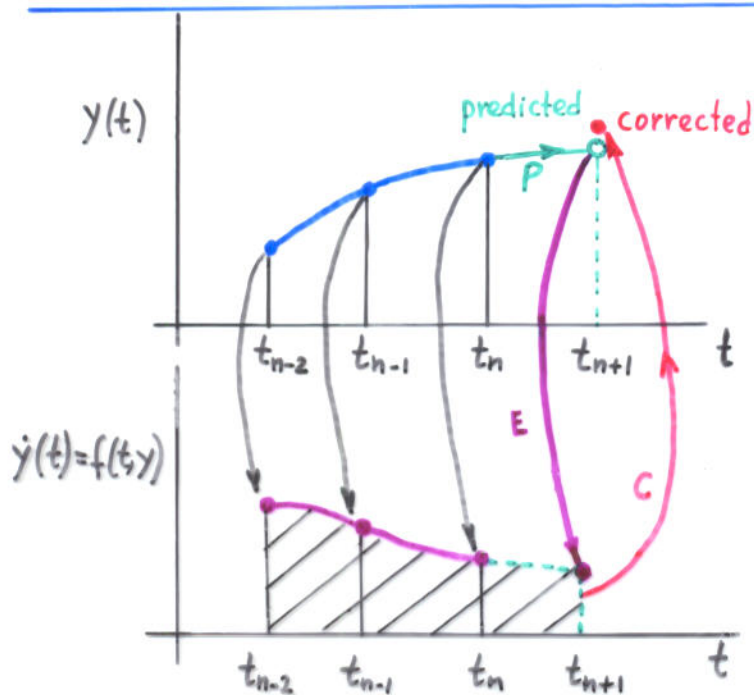
$$\min \left(1, N \exp[-\beta \Delta V - B] \right) \quad \text{καταστροφή μορίου}$$

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).

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

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)

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 μία 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 αναλυτικά από το χρόνο (δηλ. εξαρτάται από το χρόνο μόνο μέσω της εξάρτησης των $\underline{q}, \underline{p}$ απ' αυτόν), τότε η Χαμιλτονιανή αποτελεί μία 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

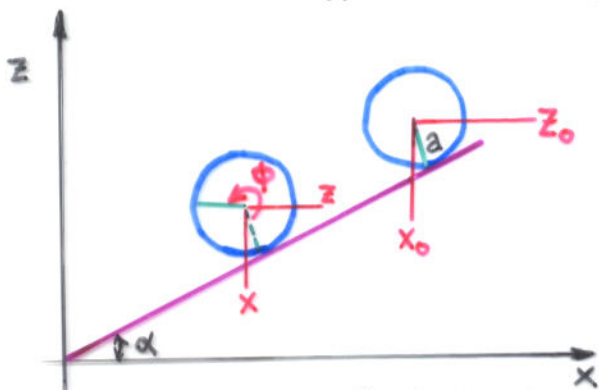
[παρούσα περιορισμών, οι \underline{r}_i ΔΕΝ είναι ανεξάρτητες]

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



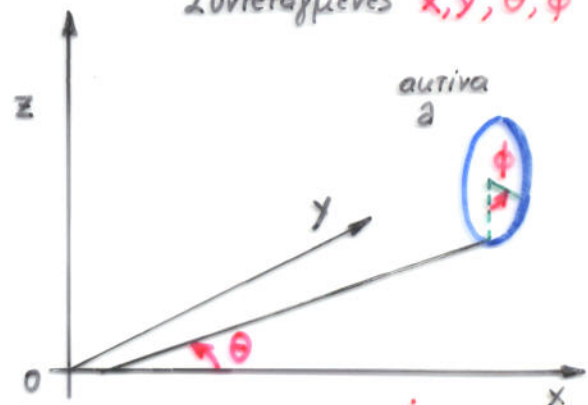
$$z = z_0 - a \phi \sin \alpha$$

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

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

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



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

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

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

Παρατηρήσεις

- Οι εξισώσεις κινήσεως είναι αντιστρέψιμες στο χρόνο.
- Σε ένα απομονωμένο σύστημα αλληλεπιδρώντων μορίων, απουσία εξωτερικών πεδίων, οι ποσότητες

$$\begin{aligned} \mathcal{H} & \quad (\text{ολική ενέργεια}) \\ \underline{P} = \sum_i \underline{p}_i & \quad (\text{ολική ορμή}) \\ \underline{L} = \sum_i \underline{r}_i \times \underline{p}_i & \quad (\text{ολική στροφορμή}) \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \mathcal{H} \\ \underline{P} \\ \underline{L} \end{aligned}} \right\} \text{διατηρούνται}$$

- Σε ένα σύστημα μορίων περιορισμένων σε ένα κουτί με περιοδικές οριακές συνθήκες, τα οποία εξελίσσονται στο χώρο υπό την επίδραση δυνάμεων μεταξύ τους και με τα περιοδικά τους είδημα, οι **διατηρούμενες** ποσότητες είναι οι \mathcal{H} , \underline{P} , αλλά **όχι** \underline{L} .

Μια τυπική προσομοίωση MD διεξάγεται υπό συνθήκες σταθερών N , V , E , κ, \underline{P} . Δηγματοποιείται, επομένως, το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο, με τον επιπρόσθετο περιορισμό σταθερής ολικής ορμής.

2.4.2. Μέθοδοι Διαφορών για την Ολοκλήρωση των Δυναμικών Εξισώσεων.

Η μέθοδος MD συνίσταται στην αριθμητική επίλυση ενός προβλήματος αρχικών τιμών (initial value problem).

Συμμετρώνοντας την προοχή μας σε **ΑΤΟΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**, μία προσομοίωση MD υπό συνθήκες ισορροπίας στο στατιστικό σύνολο NVE προλαμβάνει τη μορφή

$$\begin{aligned} \ddot{\underline{r}}_i &= \frac{1}{m_i} \underline{F}_i(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \quad i=1, 2, \dots, N \\ \underline{r}_i(0), \dot{\underline{r}}_i(0) & \text{ δεδομένα} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \ddot{\underline{r}}_i \\ \underline{r}_i(0), \dot{\underline{r}}_i(0) \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \text{ΠΡΟΒΛΗΜΑ} \\ \text{ΑΡΧΙΚΩΝ} \\ \text{ΤΙΜΩΝ} \end{array}$$

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

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

(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:

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

- Ο χρόνος που δαπανάται στη διαδικασία ολοκλήρωσης εφ' όσον έχει υπολογισθεί η f είναι αμελητέος σε σχέση με το χρόνο υπολογισμού της 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 ανπετρέψιμος 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 παρερκομένου του χρόνου. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, εφόσον
 - Η αριθμητική τροχιά ωραράκεται 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.

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

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

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

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:

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Συνέπεια των αναπτυγμάτων: } \underline{r}(t+\delta t) = \underline{r}(t) + \delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \underline{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \underline{b}(t) + \dots \\ \underline{r}(t-\delta t) = \underline{r}(t) - \delta t \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \underline{a}(t) - \frac{1}{6} \delta t^3 \underline{b}(t) + \dots \end{array} \right\}$$

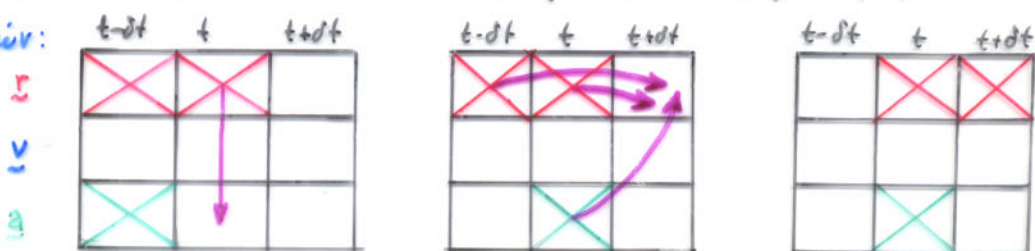
Επιτημονή ταχυτήτων:

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

κατώτερη ακρίβεια

- Απαιτεί μόνον 3N bytes μνήμης (N=αριθμός συντεταγμένων)
- Μέθοδος απιστρεπτή 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

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

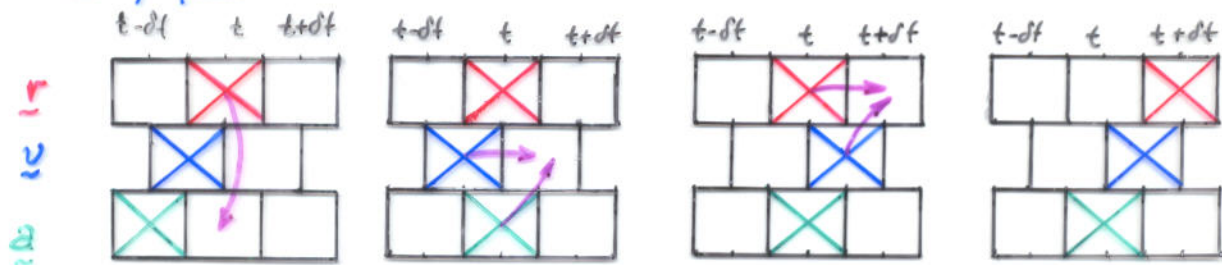
$$\underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \underline{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \underline{a}(t) \quad (2.4.16)$$

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 για τη λήψη μικρής ποσότητας.
- Απαιτηση μνήμης $3N$ bytes, μπορεί να συμπιεστεί σε $2N$ αν διαβαστεί n (2.4.17).

Πορεία υπολογισμών



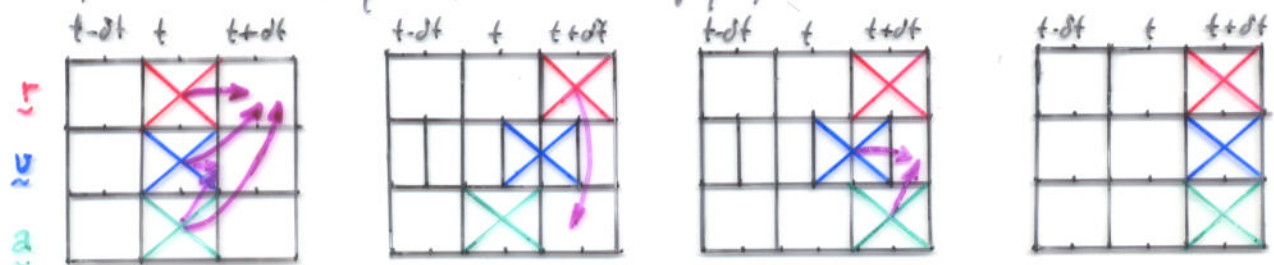
Αλγόριθμος ταχύτητας Verlet (velocity Verlet algorithm) (Swape, Andersen, Berens, Wilson, 1982).

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

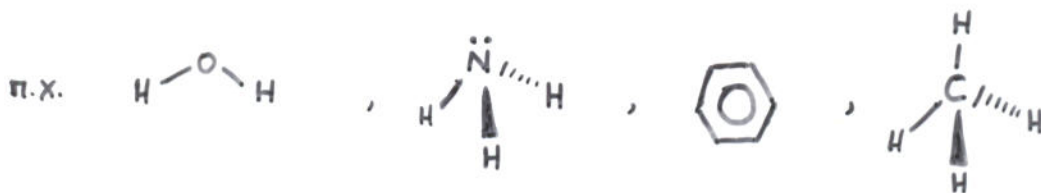
$$\underline{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \underline{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \underline{a}(t) \quad (2.4.19)$$

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

- Μνήμη $3N$ bytes
- Ενδεχομένως ο πιο εύρηστος 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: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Stiffness (απαιτείται πολύ μικρό βήμα ολοκλήρωσης δτ για να} \\ \text{παρακολουθηθούν οι ταχείες δονήσεις δεσμών)} \\ \text{Η κλασική διαμόρφωση είναι ανεπαρκής για τις δονήσεις δεσμών.} \end{array} \right.$

- Οικονομία βεβαιών 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 διέδρων 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.

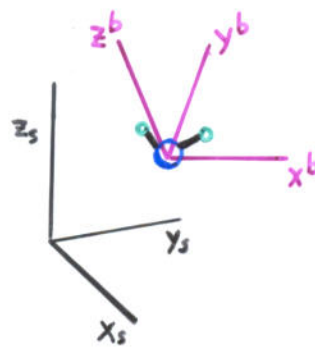
π.χ. Θεώρηση δεσμού 12 ως σταθερού εισάγει περιορισμό $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 = d^2$

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:

άκαμπτο σύστημα κέντρο μάζας $\rightarrow \mathbf{r}_{CM}$, $\Phi, \Theta, \Psi \leftarrow$ γωνίες Euler, που περιγράφουν προσανατολισμό.

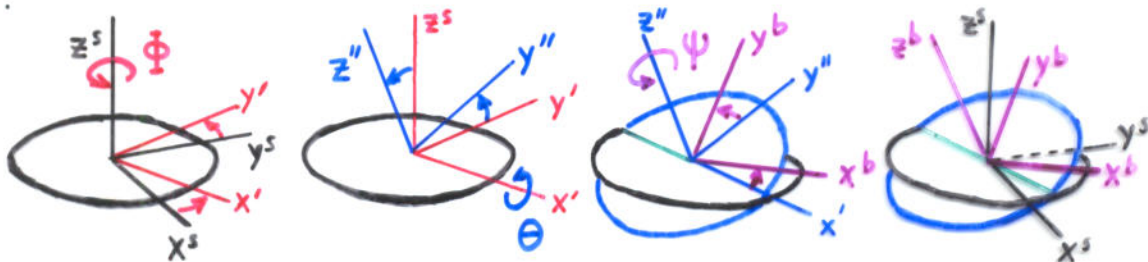
Ορισμός Γωνιών Euler (κατά Goldstein)



Έστω: b = σύστημα συντεταγμένων προσαρμοσμένο
 ευθυγράμμο 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 αναφοράς μορίου
 ορθογώνιος πίνακας μετακλιμακωμού 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 μετακλιμακωμό):

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

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

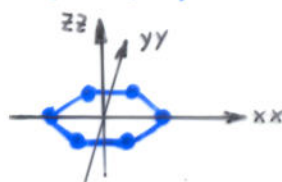
Μπορεί να δείξει $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{I}} \cdot \underline{\underline{\omega}} \quad (2.4.23)$

όπου ο Τανυστής Ροπής Αδρανείας ορίζεται σαν

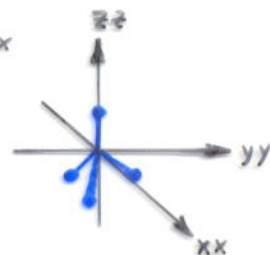
$$\underline{\underline{I}} \equiv \sum_{\alpha} m_{\alpha} \begin{pmatrix} r'_{\alpha}{}^2 \underline{\underline{1}} & -r'_{\alpha} r'_{\alpha}' \\ -r'_{\alpha} r'_{\alpha}' & \end{pmatrix} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \begin{pmatrix} y_{\alpha}'^2 + z_{\alpha}'^2 & -x_{\alpha}' y_{\alpha}' & -x_{\alpha}'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

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

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

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 όπου $\theta \rightarrow 0$, 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 κινήσεως σε καρτεσιανές συντεταγμένες για σύστημα που υπόκειται σε **ολοκληρωτικούς περιορισμούς**.

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

Γενική εφαρμοσιμότητα

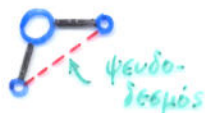
- Ακαμπτα, μη γραμμικά πολυατομικά μόρια
- Ακαμπτα, γραμμικά πολυατομικά μόρια
- Είμαρτα πολυατομικά μόρια.

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. άκαμπτο 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)

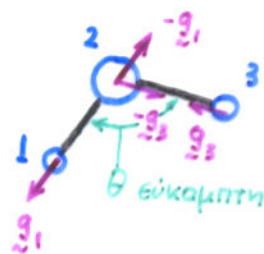
άκαμπτο CH_4 :



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:

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

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

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

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

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

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

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

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

απροσδιόριστοι πολλαπλασιαστές

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

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

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 ωραμομόρφωση 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
 \swarrow απομακρυστά ουσιαστική 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 δευτέρου 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 ακόλουθου συστήματος διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων:

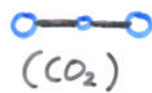
$$m_i \ddot{\underline{r}}_i = \underline{F}_i + \sum_j \lambda_{ij} \underline{r}_{ji} \quad [(2.4.31), (2.4.33)] \quad (2.4.35)$$

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

- 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 $\Phi = \sum_{ij} (\underline{r}_{ij}^2 - d_{ij}^2)^2$ $\Psi = \sum_{ij} (\underline{r}_{ij} \cdot \dot{\underline{r}}_{ij})^2$

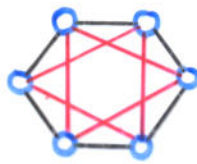
Constraint Dynamics Γραμμικών και Επίπεδων Πολυατομικών Μορίων

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.



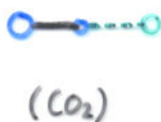
(βενζόλιο)

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.



○ πρωτεύοντα άτομα

○ δευτερεύοντα άτομα

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

2.4.5. Γενιές Παρατηρήσεις: Ποιόν Αλγόριθμο να Διαλέξει Κάποις;

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

- Άκαμπτα πολυατομιακά 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 πολυατομιακά 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 διαφορετικού των σταθερών N, V, E.

ΒΑΣΙΚΗ ΙΔΕΑ:

- Εισαγωγή ενός ή περιεωότερων επιπρόδετων βαθμών ελευθερίας (επι πλέον προς τις θέσεις των ατόμων) για την περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς μαυροσκοπικών χαρακτηριδτιών του συστήματος. Κάθε επιπρόδετος βαθμός ελευθερίας έχει τη φυσική σημασία μιάς **δέξαμενης**, με την οποία μπορεί ν' αλληλεπιδράσει το αρχικό σύστημα.
- Συνδέδεμένα με κάθε νέο βαθμό ελευθερίας είναι μιά "δυνταταγμένη", μιά "ταχύτητα" (ρυθμό μεταβολής συνταταγμένης) και μιά "μάβα" (αδράνηα).
- Καταβεευάβονται κατ'άλληλες ευφράσεις για τη δυναμική και κινηυτιές ενέργεια που διέπουν κάθε επιπρόδετο 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

Nose, 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)

$$\underline{\dot{v}} = s \underline{\dot{r}} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{παράγωγοι διανυσμάτων θέσεως} \\ \text{ως προς το χρόνο προσομοίωσης} \end{array}$$

πραγματικές ταχύτητες βωματιδίων, ορισμένες με βάση τον πραγματικό χρόνο

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

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

από βαθμών ελευθερίας αρχικού συστήματος
 $f = 3N - 3$ αν αλιώνεται σταθερή θερμοκρασία δεξαμενής

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

«αδράνεια»

Lagrangian ζευταμένου συστήματος:

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

αρχικό σύστημα 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:

$$\underline{\ddot{r}}_i = \frac{\underline{f}_i}{m_i s^2} - 2 \frac{\dot{s} \dot{r}_i}{s}$$

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

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

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: Hamiltoniana του ετερογενούς 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 $\underline{p}'_i = \frac{\underline{p}_i}{s} = m_i s \dot{r}_i = m_i \underline{v}_i$, 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 ετερογενές σύστημα

↖ μέση τιμή κανονικού στατιστικού συνόλου ως προς ομογενές 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 ενταγή Nose': επιλογή Q έτσι ώστε $t_0 = 1 ps$.

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

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

"Θερμοστάτου Nose'-Hoover."

Μέθοδος Ευτεταμένου Συστήματος για Προσομοίωση MD στο Στατιστικό 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.

Ταίχια 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: $\mathcal{V}_V = P_{eq} V$ ← πίεση δεξαμενής (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 περιόδικού κουτιού. ($N \underline{T} H - MD$)

Εφαρμογή: Μεταπτώσεις φάσεων σε στερεά. ~ Ταυτέτως τάσεις

- Nosé, S. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 511: NPT (ή $N \underline{T} T$) Molecular dynamics με ενδοαερίο 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 υφανιόμενο 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 επαναρ. 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).

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

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 $r \pm dr$.

Κυκλικός υπολογισμός για όλες τις αποθνευμένες απεικονίσεις

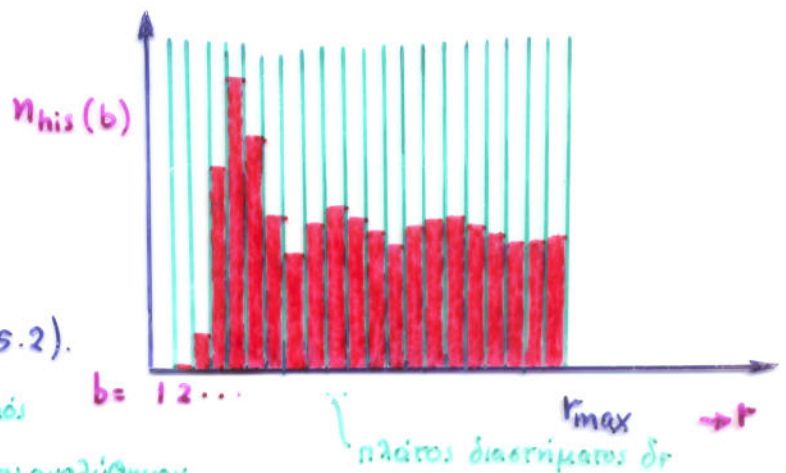
Κυκλικός υπολογισμός για όλα τα ζεύγη (i, j) σε δεδομένη απεικόνιση.

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 $(r_{ij})_{min}$: $n_{his}(b) = n_{his}(b) + 2$



• Αριθμητής της (2.5.1)

για κάθε διάστημα b :

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

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

• Παρανομαστής της (2.5.1) για κάθε διάστημα:

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

— όγκος σφαιρικού κελύφους μεταξύ r και $r+dr$

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

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

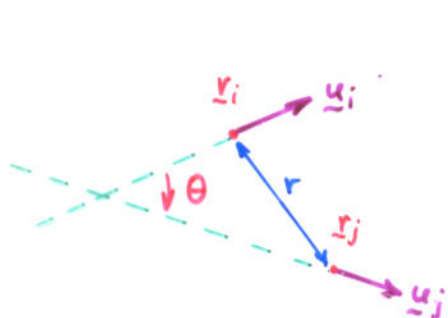
- Υπολογισμός g από ευδωρευθέν ιστόγραμμα:

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

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 κέριο i , που περιγράφει προσανατολισμό.
(π.χ. κύριος άξονας, ή διάνυσμα δεσμιά, ή διάνυσμα από άκρη εις άκρη 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.

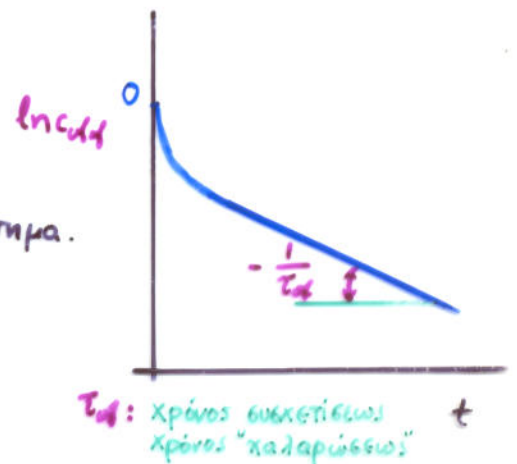
Ένας χρόνος που παρατηρείται επί πόσο διατηρείται αυτή η "μνήμη" μπορεί να οριστεί εάν:

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

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.



Παράδειγμα: Συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχετίσεως ταχύτητας σε ένα ρευστό.

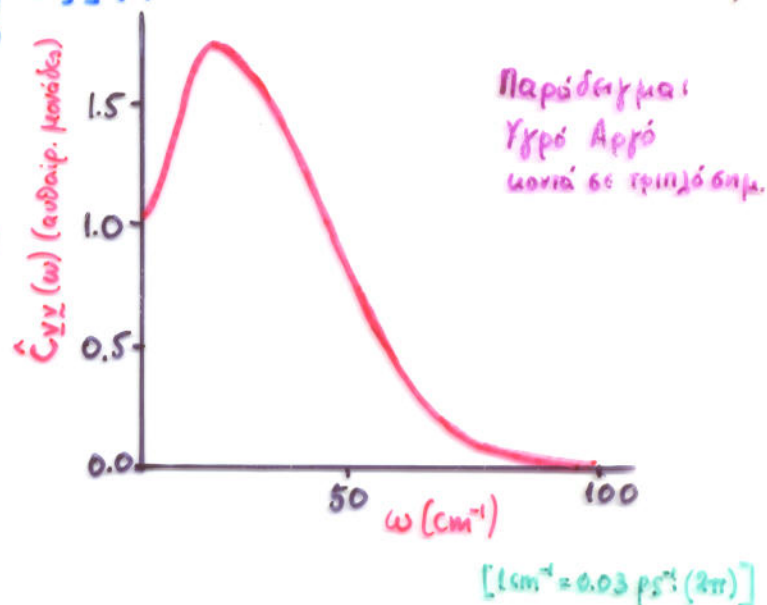
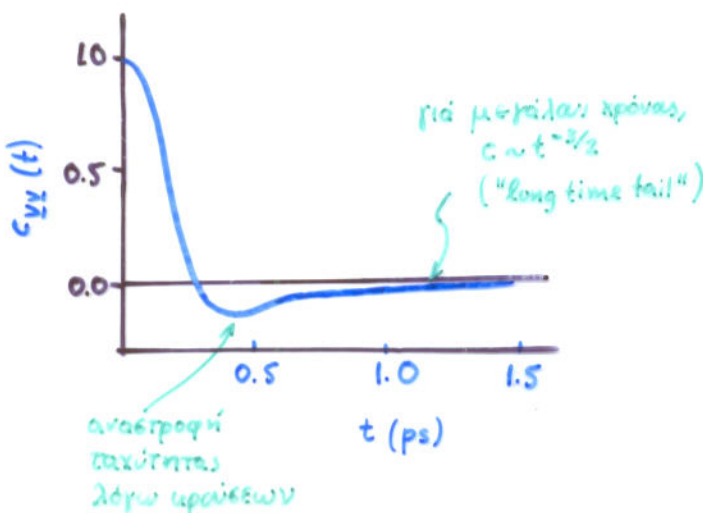
$$C_{v_x v_x}(t) = \langle v_{ix}(t) v_{ix}(0) \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i v_{ix}(t) v_{ix}(0) \rangle \quad (2.6.9)$$

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 απόκρισης (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 απόκρισης παίζουν συναρτήσεις αυτοσυσχετίσεως του τύπου $\langle \dot{\omega}_i(t) \dot{\omega}_i(0) \rangle$. Αυτές εμφανίζονται σε σχέσεις της μορφής:

$$\gamma = \int_0^{\infty} dt \langle \dot{\omega}_i(t) \dot{\omega}_i(0) \rangle = \int_0^{\infty} dt C_{\dot{\omega}_i}(t) \quad (2.6.13)$$

(ΣΧΕΣΗ 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:

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

(ΣΧΕΣΗ EINSTEIN)

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

$$2D_S t = \frac{1}{3} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$$

(σχέση Einstein για συντελ. αυτοδιαχύσεως) $D_S = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (2.6.18)$

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

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

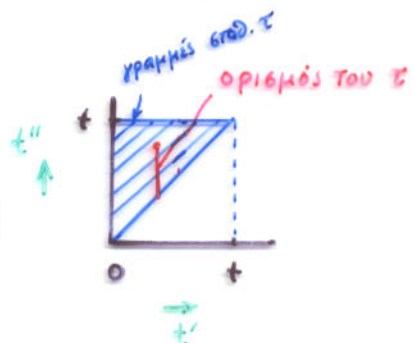
Αρχίζουμε από

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

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

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

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

Μερικοί Συντελεστές Μεταφοράς ευτιμήσιμοι από Μ.Δ.

Συντελεστής Αυτοδιάχυσης, D_s

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

Einstein $D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle}{6t} =$

επιφέρει,
2d όπου d = αριθμός
διαστάσεων στο χώρο

$$= \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$$
 (2.6.18)

- 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:

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

(συμμ. 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 επίτμησή τους απαιτεί πολύ μεγαλύτερους χρόνους υπολογισμού.

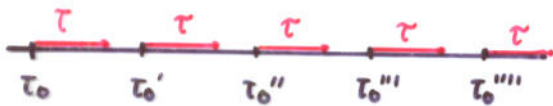
Υπολογισμός συνάρτησεων αυτοσυσχετίσεως $C_{\omega\omega}(t)$ μέσω MD

- 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:

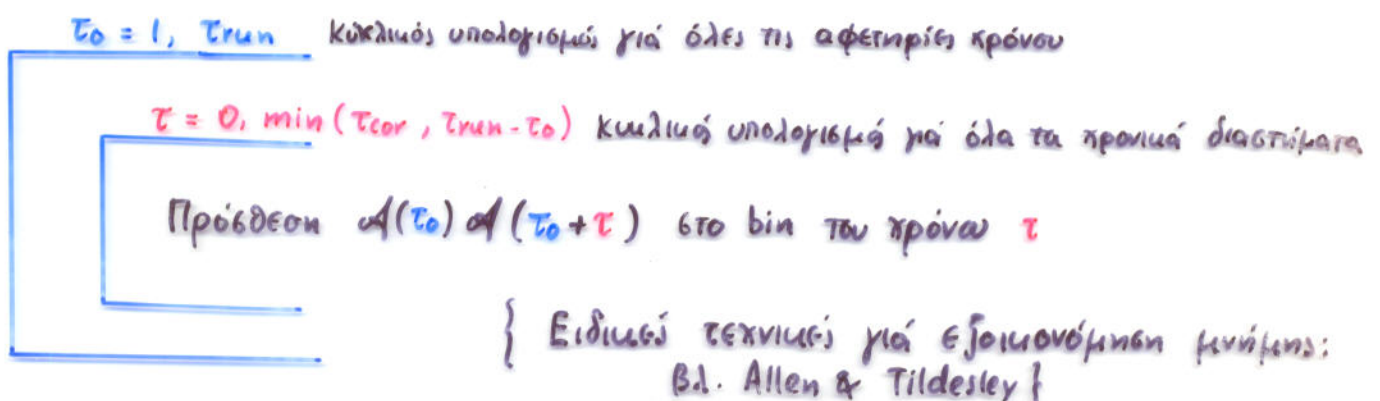
$$C_{\omega\omega}(\tau) = \langle \omega(\tau) \omega(0) \rangle = \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{t_0=1}^{\tau_{\max}} \omega(t_0) \omega(t_0 + \tau)$$

↳ 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 γερμάνονται 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 διάκριση 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.
- Άναγμα 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 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ 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:

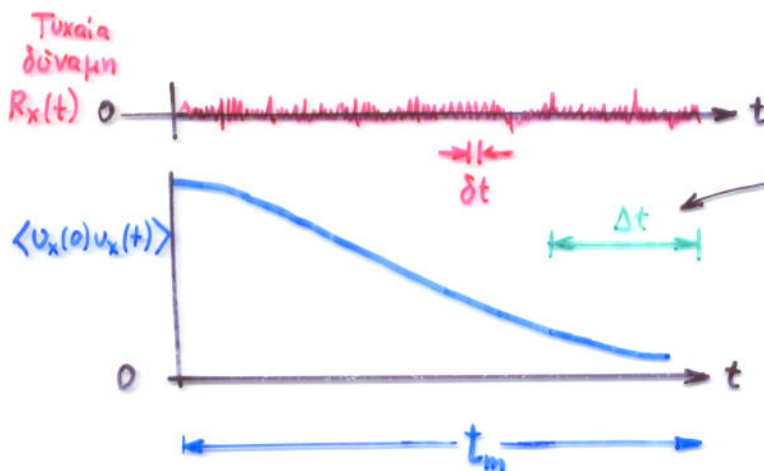
Χαρακτηριστικός χρόνος t_m .

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, $\propto v(t)$ 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:

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

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. (Αποσυνετίζεται 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:

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

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

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

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:

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

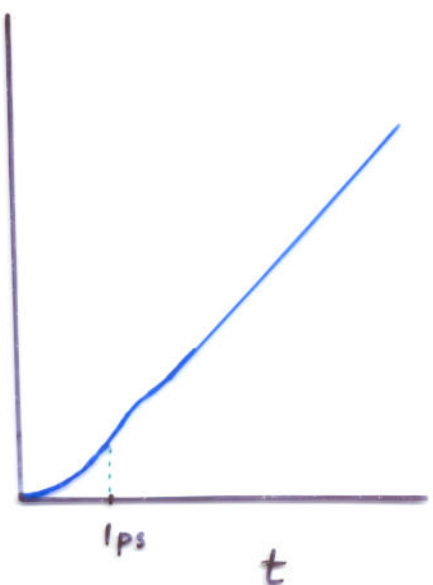
$\langle |\underline{r}(t)|^2 \rangle$

Επίτμηση του ζ από υδροδυναμική του συνεχούς ρευστού.

$\zeta = \frac{3\pi\eta d}{m}$ (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 σφαίρα.



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:

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

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 $\Pi_n^{(t+1)} = \sum_m \Pi_m^{(t)} P_{nm}$ 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:

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

↑
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, υποθέτοντας 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. κολωσιστών)

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 σωματιδίο 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 ακριβής εξίσωση κίνησης:

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

συμφ. α ($E^N(t), E^N(t)$)

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

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

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

Ο πίνακας συναρτήσεων μνήμης σχετίζεται προς τον πίνακα αυτοδυσκέτισης

μέσω

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

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

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 κοριών 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:

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

εξάρτηση μνήμης $\underline{M}(\tau)$

όπου \underline{F} = δύναμη πάνω στο μεγάλο σωματίδιο λόγω των κοριών του λουτρού

\circ : υποδηλώνει σύστημα κοριών 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 κοριών μόνο.

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

$$\underline{\dot{p}}(t) = \underline{\dot{p}}(t) - \left\{ \frac{\beta}{6m} \int_0^\infty \langle \underline{F} \cdot \underline{F}_0(\tau) \rangle_0 d\tau \right\} \underline{p}(t)$$

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 (Ernst, 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 Ernst 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:

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

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

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 κουτί 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 σταθ. ο οποίος 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 αυτοσυσχέτισης

$$\langle \dot{r}_\alpha(t) \dot{r}_\beta(0) \rangle = 2 \frac{k_B T}{m\xi} \delta(t) \delta_{\alpha\beta} = 2D \delta(t) \delta_{\alpha\beta}$$

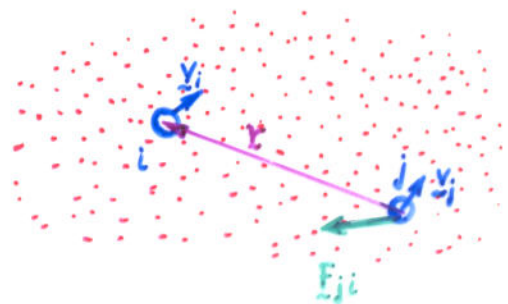
Η αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης θέσεων Langevin (3.11) γίνεται πάνω στην ολοκληρωμένη μορφή για Δt :

$$\underline{r}(t+\Delta t) = \underline{r}(t) + \frac{1}{m\xi} \underline{F}(t) \Delta t + \Delta \underline{r}^G \quad (3.6.12)$$

όπου οι συνιστώσες της $\Delta \underline{r}^G$ δειγματοληπτούνται από τρεις ανεξάρτητες κατανομές 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
εμβέλεια (εξάρτηση από απόσταση r σαν $\sim \frac{1}{r}$ για μεγάλα r).

ΣΥΝΕΠΕΙΑ: Σε ένα σύστημα περιεωτέρων 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. εβ. 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 συστηματικής αλληλεπίδρασης 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

$$\frac{\underline{\underline{D}}}{k_B T} = \text{"πίνακας κινητικότητας" (mobility matrix) } \underline{\underline{M}} \left. \begin{array}{l} \text{επιπτώσεις} \\ \text{όλων των} \\ \text{θέσεων } \underline{\underline{r}} \end{array} \right\}$$

$$\underline{\underline{D}}^{-1} = \text{"πίνακας αντίστασης" (resistance matrix) } \underline{\underline{R}} \left. \begin{array}{l} \text{επιπτώσεις} \\ \text{όλων των} \\ \text{θέσεων } \underline{\underline{r}} \end{array} \right\}$$

(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

$$\langle \Delta \underline{r}_i^G \rangle = \underline{0} \quad , \quad \langle \Delta \underline{r}_i^G \Delta \underline{r}_j^G \rangle = 2 \underline{D}_{ij} \Delta t \quad (3.7.4)$$

(εστιάσει γινόμενο)

(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).