

**Молекулно-динамични
симулации в различни
термодинамични
ансамбли**

Фазово пространство



За N частици $\Gamma \equiv \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N\}$ $\vec{r}_i \in V$; $v_{i,\alpha} \in (\pm\infty)$

Броят степени на свобода $3N - k$

k – броя връзки

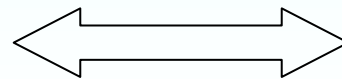
Всяко макроскопично състояние на системата представлява точка във фазовото пространство

Съвкупността от всички точки във фазовото пространство (микросъстояния), лежащи в хиперповърхнина определена от даден закон - ансамбъл

A – макроскопична величина

За много големи M и T

$$\langle A \rangle_{enc} = \frac{1}{M} \sum_m A_m$$



$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$$

Енергетична повърхнина



M системи, всички с енергия E , обем V и брой на частиците N

Всички микросостояния $\vec{\Gamma}$ съвместими с това макросъстояние са **равновероятни**

Един от постулатите, на които се основава стат. механиката

$$\rho(\vec{r}, \vec{v}) = \begin{cases} \rho_0 & \text{for } E(\vec{r}, \vec{v}) = E_0 \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases}$$

$E = const$ Дефинира $n - 1$ мерна хиперповърхнина във фазовото пространство.

Съвкупността от всички точки във фазовото пространство, лежащи на тази хиперповърхнина – **микрочаноничен ансамбъл**.

ансамбъл.

Моделиране на взаимодействия на биологични молекули

Ергодичност



Нека вместо съвкупност от системи, разгледаме една система, която еволюира във времето съгласно законите на механиката (ЗЗЕ, ЗЗИ и т.н.). Ако тя е затворена, то микросъстоянията, през които ще преминава – микроканоничен ансамбъл.

Хипотеза за ергодичност: При такава “естествена еволюция” всички възможни микросъстояния ще бъдат достигани с една и съща относителна честота.

Важно следствие!

$$\text{ensemble average} = \text{time average}$$

Дискретизиране на фазовото пространство



Γ – обем на фазовото пространство

$\Gamma_{\vec{v}}$ Обем на $3N$ -мерно пространство на скоростите

$\Gamma_{\vec{r}}$ Обем на $3N$ -мерно конфигурационно пространство

Нека газното пространство е разделено на клетки $g \equiv \Delta x \Delta v$

Нека $E_{kin} \in [E, \Delta E]$

Брой на клетките в подпространството на скоростите

$$\Sigma_{\vec{v}}(E, \Delta E) \equiv \frac{\Delta \Gamma_{\vec{v}}}{(\Delta v)^{3N}} \approx \frac{\Gamma_{\vec{v}}}{\Delta v^{3N}} = C_{3N} \left(\frac{2E}{m} \right)^{3N/2} / (\Delta v)^{3N}$$

Брой на клетките в конфигурационно пространство

$$\Sigma_{\vec{r}} = \frac{V^N}{\Delta x^{3N}}$$

$$\Sigma'(N, V, E) = \Sigma_{\vec{r}} \Sigma_{\vec{v}} = C_{3N} \left[\frac{V}{g^3} \left(\frac{2E}{m} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{\sqrt{3N\pi}} \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{3N/2} \left[\frac{V}{g^3} \left(\frac{2E}{m} \right)^{3/2} \right]^N$$

Тъй като частиците са неразличими

$$\Sigma(N, V, E) \equiv \Sigma'(N, V, E) / N!$$

Ентропия



$$S(N, V, E) = k \ln \Sigma(N, V, E)$$

Микроканоничен ансамбъл



Микросъстояния, които при дадени N и V имат енергия в интервала $[E, \Delta E]$

$S(N, V, E)$ ентропия

Ако системата се раздели на две подсистеми, такива че $E = E_1 + E_2$

тогава

$$\left. \frac{dS(N_1, V_1, E_1)}{dE_1} \right|_{E_1=E_1^*} \stackrel{?}{=} \left. \frac{dS(N_2, V_2, E_2)}{dE_2} \right|_{E_2=E-E_1^*}$$

$$T \equiv [dS(N, V, E)/dE]^{-1} \quad \text{температура}$$

За равновесно състояние

$$S(N_1, V_1, E_1) + S(N_2, V_2, E_2) \stackrel{?}{=} S(N_1 + N_2, V_1 + V_2, E_1 + E_2)$$

Термодинамика в микроканоничен ансамбъл



Нека разглежданата система е в механичен или топлинен контакт с други системи.

Нека промените в (E, V) квази статични (т.е. достатъчно бавни).

тогава

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Вече дефинирахме $T \equiv (\partial S / \partial E)_V^{-1}$

дефинираме

$$P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad \text{налягане}$$

$$dS = \frac{1}{T} (dE + P dV) \quad \text{или} \quad dE = T dS - P dV$$

Първи принцип на термодинамиката

Симулации в микроканоничен ансамбъл: молекулна динамика



$$\frac{d\vec{v}_i}{dt} = -\frac{1}{m} \sum_{j \neq i} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i}$$

Уравнения на
движение

Двучастичен потенциал на взаимодействие

$$E = \text{const}$$

$$\{\vec{r}_i, \vec{v}_i; i = 1, \dots, N\}$$

Микросъстояние в момента t

Чрез числено интегриране може да се получи микросъстоянието в момента $t + \Delta t$

Всички състояния са

равновероятни Вътрешна енергия

$$U_i \equiv \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle$$

$$E_{pot} \equiv (1/2) \sum_{i,j} u(r_{ij})$$

$$3NkT/2 \equiv \langle E_{kin} \rangle$$

$$W \equiv (1/2) \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{K}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \quad \text{вириал}$$

$$P = NkT/V + \langle W \rangle / 3V \quad \text{налягане}$$

Каноничен ансамбъл



Нека разгледаме две системи в топлинен контакт

Нека едната има много повече степени на свобода от другата

$$n \gg n - n_1 \gg n_1 \gg 1$$

По-голямата система ще наричаме топлинен резервоар

$$n_2 \equiv n - n_1$$

$E_2 = E - E_1$ е много по-голяма от E_1

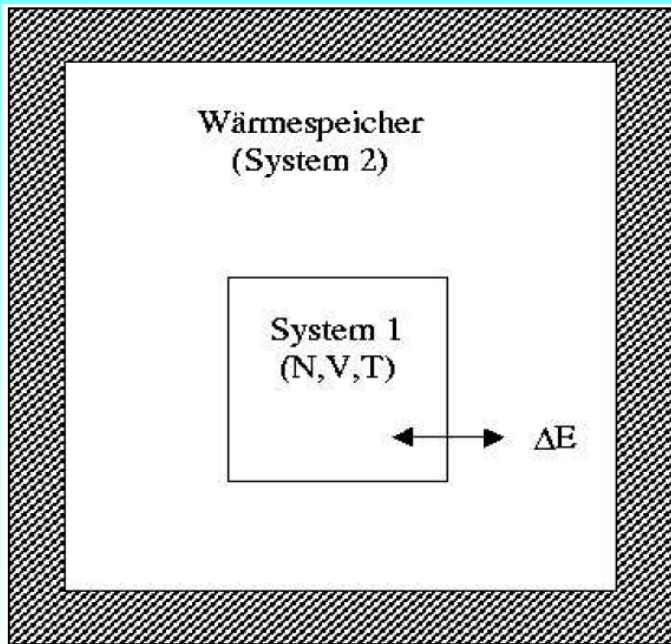
Разлагаме ентропията в ред около $S_2(n_2, E)$

$$S_2(E - E_1) \approx S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E} = S_2(E) - \frac{E_1}{T}$$

Каноничен ансамбъл



$$\Sigma_2(E - E_1) = e^{S_2/k} e^{-E_1/kT}$$



Брой на клетките във фазовото пространство, където може да се намира втората система

$$\Sigma_2(E - E_1)$$

Колкото е по-голям фазовия обем на система 2, толкова е по-голяма вероятността система 1 да се намира в микросъстояние с

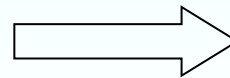
енергия E_1

Всички енергетични

състояния са разрешени, но фазовата плътност намалява

като $\exp[-E_1/kT]$

Ако малката система е състои от една



Разпределение на Максвел-Болцман

Термодинамика в каноничен ансамбъл



$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{N!g^{3N}} \int d\vec{r} d\vec{v} e^{-E(\vec{r}, \vec{v})/kT}$$

Канонична функция
на разпределение

Вътрешната
енергия

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{Q(N, V, T)} \frac{1}{N!g^{3N}} \int d\vec{r} d\vec{v} E(\vec{r}, \vec{v}) e^{-E(\vec{r}, \vec{v})/kT}$$

$$Q(N, V, T) = e^{-\beta A(N, V, T)}$$

$$A(N, V, T)$$

Свободна енергия
на Хелмхолц

$$\beta \equiv 1/kT$$

Термодинамика в каноничен ансамбъл



$$\frac{1}{N!g^{3N}} \int d\vec{r} d\vec{v} e^{\beta[A(N,V,T) - E(\vec{r},\vec{v})]} = 1$$

След диференциране β

$$A(N, V, T) - \langle E \rangle + \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_V = 0$$

$$A(N, V, T) - U(N, V, T) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = 0$$

$$S \equiv -(\partial A / \partial T)_V$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$A = U - TS$$

Основно
термодинамично

Уравнение за състоянието на идеален газ



$$Q(N, V, T) = \frac{m^{3N}}{N! h^{3N}} \int d\vec{r} d\vec{v} \exp \left[-\frac{m}{2kT} \sum |\vec{v}_i|^2 \right] = \frac{1}{N! h^{3N}} q^N$$

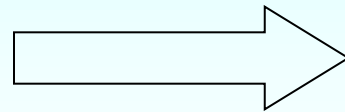
където

$$q \equiv \int d\vec{r} d\vec{v} \exp \left[-\frac{m}{2kT} |\vec{v}|^2 \right] = \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} V$$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N$$

$$A \equiv -kT \ln Q$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$



$$P = \frac{NkT}{V}$$

Теорема



Ако хамилтониана на една система съдържа членове, в които координатите или скоростите участват в квадратична форма, то ***средната стойност на енергията*** на съответните степени на свобода е ***kT***.



Идеален газ

$$H(\vec{v}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{mv_{i\alpha}^2}{2}$$

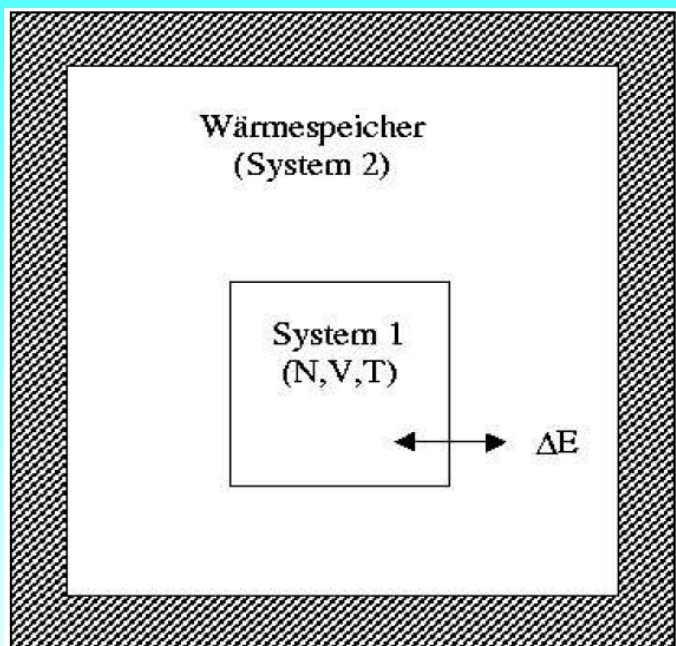
$$\frac{m}{2} \langle v_{i\alpha}^2 \rangle = \frac{kT}{2} \quad \text{or} \quad \frac{m}{2} \langle v_i^2 \rangle = \frac{3kT}{2}$$

Хармоничен
осцилатор

$$H(\vec{x}, \dot{\vec{x}}) = H_{pot} + H_{kin} = \frac{f}{2} \sum_{i=1} x_i^2 + \frac{m}{2} \sum_{i=1} \dot{x}_i^2$$

$$\frac{f}{2} \langle x_i^2 \rangle = \frac{kT}{2} \quad \text{and} \quad \frac{m}{2} \langle \dot{x}_i^2 \rangle = \frac{kT}{2}$$

Химичен потенциал



$$A = A_1 + A_2$$

Енергиите на двете системи ще флукутират около средните стойности.

Нека системите могат да обменят частици.

След настъпване на равновесие броя на частиците също ще флукутира около средните стойности N_1, N_2

Свободната енергия се стреми към постоянна стойност

При равновесие $(\partial A_1 / \partial N)_V = (\partial A_2 / \partial N)_V$

$$\mu \equiv (\partial A / \partial N)_V$$

Химичен



микросъстоянията $\vec{\Gamma} \equiv \{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$ имат тегло $\beta \equiv 1/kT$

$a(\vec{\Gamma})$

Величина описваща системата

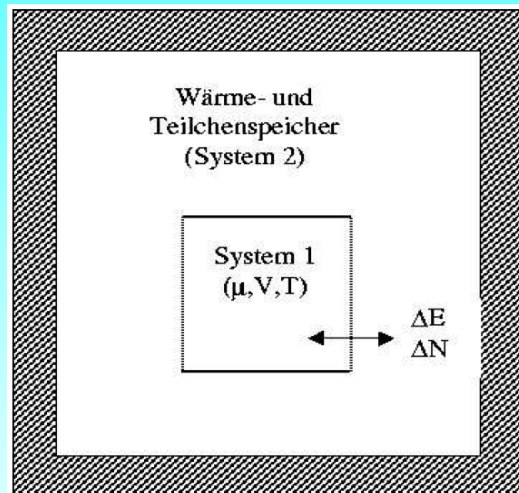
Средна стойност

$$\langle a \rangle_{N,V,T} = \int a(\vec{\Gamma}) \exp[-E(\vec{\Gamma})/kT] d\vec{\Gamma} / \int \exp[-E(\vec{\Gamma})/kT] d\vec{\Gamma}$$

Ако величината не зависи от скоростите $\vec{\Gamma}_c \equiv \{\vec{r}_i\}$

$$\langle a \rangle_{N,V,T} = \int a(\vec{\Gamma}_c) \exp[-E_{pot}(\vec{\Gamma}_c)/kT] d\vec{\Gamma}_c / \int \exp[-E_{pot}(\vec{\Gamma}_c)/kT] d\vec{\Gamma}_c$$

Голям каноничен ансамбъл



Плътноста на вероятността за по-малката система във фазовото пространство

$$p(\vec{r}, \vec{v}; N_1) \propto e^{\mu N_1/kT} e^{-E(\vec{r}, \vec{v})/kT}$$

След сумиране по всички N_1 и итергриране по $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i; i = 1, \dots, N_1\}$

Функция на разпределение на голям каноничен ансамбъл

$$Z(\mu, V_1, T) \equiv \sum_{N_1=0}^{\infty} e^{N_1\mu/kT} Q(N_1, V_1, T)$$

Термодинамика в голям каноничен ансамбъл



$$z \equiv e^{\mu/kT}$$

$$\beta \equiv 1/kT$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{kT}{V} \ln Z(z, V, T) \\ N(\equiv \langle N \rangle) &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(z, V, T) = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \\ U(\equiv \langle E \rangle) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(z, V, T) = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \end{aligned}$$

Идеален газ



$$\begin{aligned} Z(z, V, T) &= \sum_N z^N \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \\ &= \sum_N \frac{y^N}{N!} \text{ with } y \equiv Vz \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

$$Z = \exp \left[-zV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \text{ or } \ln Z = -zV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

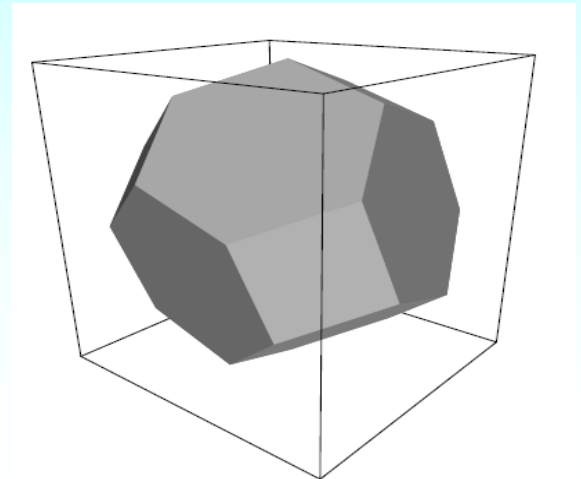
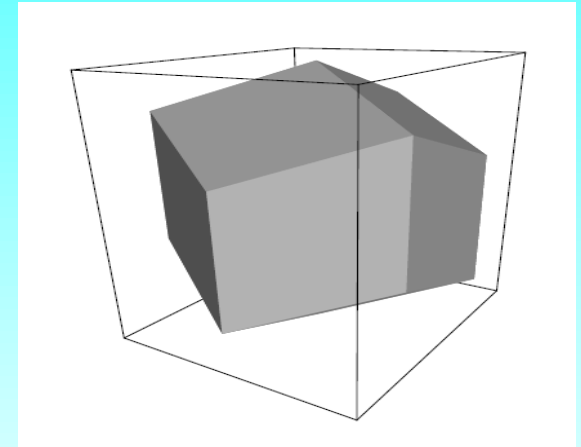
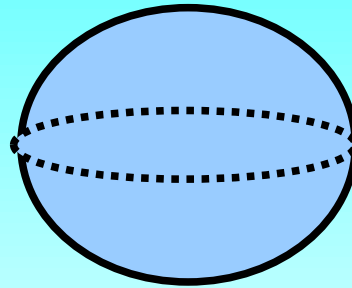
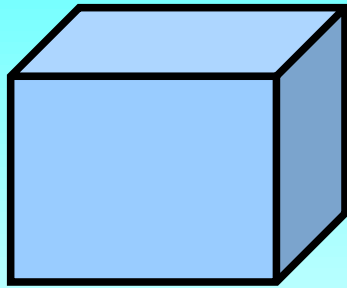
$$P = -kTz \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \text{ and } U = -kTz \frac{3V}{2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$P = 2U/3V$$

$$P = \frac{2}{3V} \frac{3NkT}{2} = \frac{N}{V} kT$$

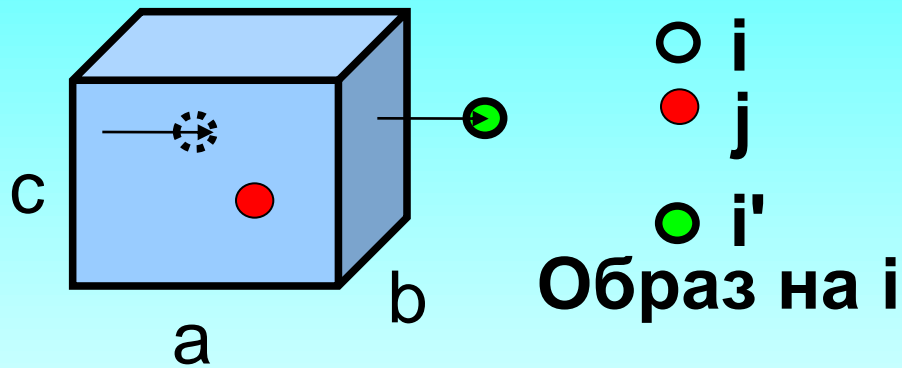
Пак уравнението за
състояние на идеален газ

Симулационен обем



box type	image distance	box volume	box vectors			box vector angles		
			a	b	c	$\angle bc$	$\angle ac$	$\angle ab$
cubic	d	d^3	d 0 0	0 d 0	0 0 d	90°	90°	90°
rhombic dodecahedron (xy-square)	d	$\frac{1}{2}\sqrt{2}d^3$ $0.707d^3$	d 0 0	0 d 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}\sqrt{2}d$	60°	60°	90°
rhombic dodecahedron (xy-hexagon)	d	$\frac{1}{2}\sqrt{2}d^3$ $0.707d^3$	d 0 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}\sqrt{3}d$ 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{6}\sqrt{3}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{6}d$	60°	60°	60°
truncated octahedron	d	$\frac{4}{9}\sqrt{3}d^3$ $0.770d^3$	d 0 0	$\frac{1}{3}d$ $\frac{2}{3}\sqrt{2}d$ 0	$-\frac{1}{3}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{2}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{6}d$	71.53°	109.47°	71.53°

Периодични гранични условия



Съвкупност от образи

$$R_{mnl} = R + ma + nb + lc$$

$$X_{ij} = X_i - X_j$$

$$X_{i'j} = X_{i'} - X_j$$

$$x > a \quad x = x - a$$

a

Метод на най-близкия образ

Работи се с образът на различна частица, който е на разстояние по-малко или равно на половината от най-малкия вектор на симулационния обем.