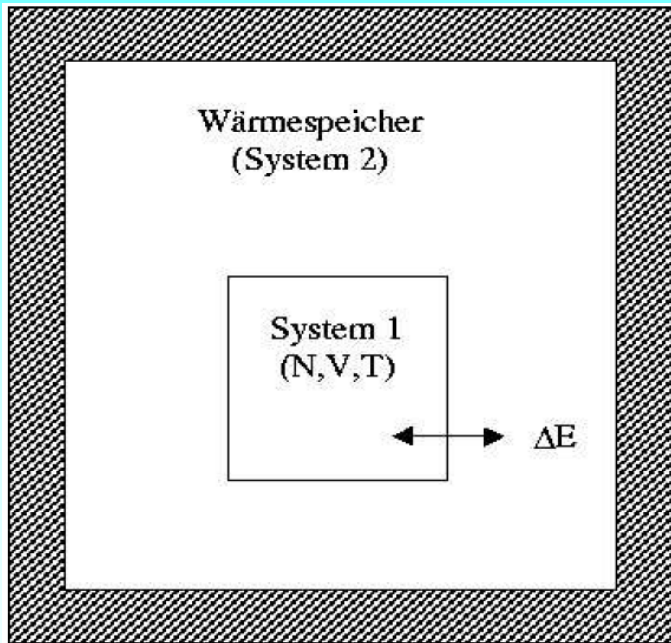


**Молекулно-динамични  
симулации в различни  
термодинамични  
ансамбли**

# 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  $E_1$

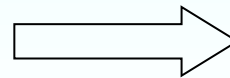
Всички енергетични

състояния са разрешени, но

фазовата плътност на  $\exp[-E_1/kT]$

като

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  $\beta$

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

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

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

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

$$A = U - TS$$

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

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

о

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

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



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

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

# 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

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

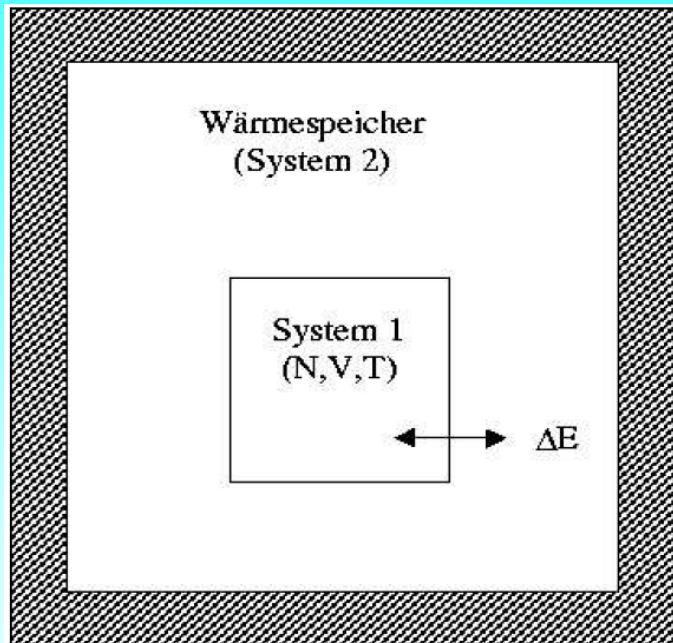
$$\frac{m}{2} \langle v_{i\alpha}^2 \rangle = \frac{kT}{2} \quad \text{or} \quad \frac{m}{2} \langle v_i^2 \rangle = \frac{3kT}{2}$$

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  $\langle N_1, N_2 \rangle$

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

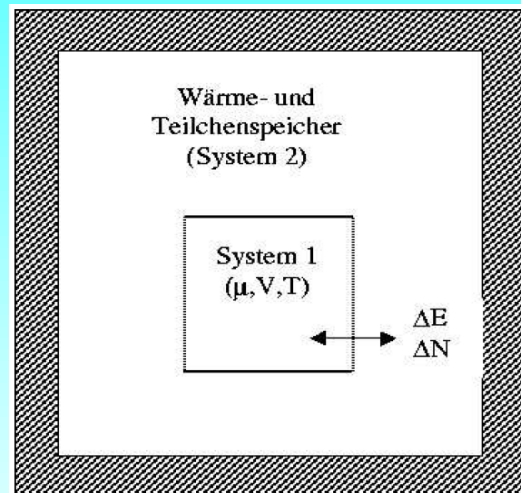
Средна стойност

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

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

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

# 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 итергрирано  $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i; i = 1, \dots, N_1\}$

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

# Пресмятане на свободна енергия

# Термодинамично интегриране



При фиксирани  $N$ ,  $P$ ,  $T$  в равновесие на системата, Гибсовата енергия има минимум

$$G \equiv F + PV$$

При фиксирани  $N$ ,  $V$ ,  $T$  енергията на Хелмхолц има минимум при равновесие на системата.

$$F \equiv E - TS$$

Ентропията, свободната енергия и свързаните с тях величини са директно свързани с достъпния обем на фазовото пространство.

# Термодинамично интегриране



$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) \equiv -k_B T \ln \left( \frac{\int dp^N dr^N \exp[-\beta \mathcal{H}(p^N, r^N)]}{\Lambda^{dN} N!} \right)$$

Експериментално могат да бъдат определени производните на  $F$ :

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} = -P$$

$$\left( \frac{\partial F/T}{\partial 1/T} \right)_{VN} = E$$

# Термодинамично интегриране



Нека разгледаме система с  $N$  частици и потенциална енергия  $U$

I референтна система, II системата, която ни интересува

Нека  $U$  зависи от параметър въведен по следния начин:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(\lambda) &= (1 - \lambda)\mathcal{U}_I + \lambda\mathcal{U}_{II} \\ &= \mathcal{U}_I + \lambda(\mathcal{U}_{II} - \mathcal{U}_I). \end{aligned}$$

Функция на разпределение.

$$Q(N, V, T, \lambda) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int dr^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\lambda)]$$



# Термодинамично интегриране



$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N, V, T} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q(N, V, T, \lambda) = -\frac{1}{\beta Q(N, V, T, \lambda)} \frac{\partial Q(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\int d\mathbf{r}^N (\partial \mathcal{U}(\lambda) / \partial \lambda) \exp[-\beta \mathcal{U}(\lambda)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\lambda)]} \\ &= \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}\end{aligned}$$

Разликата между свободните енергии на двете системи е

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$$

# Термодинамично интегриране



$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2}\right)_{N, V, T} = -\beta \left\{ \langle (\mathcal{U}_{II} - \mathcal{U}_I)^2 \rangle_{\lambda} - \langle \mathcal{U}_{II} - \mathcal{U}_I \rangle_{\lambda}^2 \right\} \leq 0$$

$(\partial F / \partial \lambda)$

Никога не се увеличава с увеличаването на параметъра.

# Пресмятане на химични потенциали чрез вмъкване на частици



Химичен потенциал

$$\mu_a = \left( \frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{PTN_{b \neq a}} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{VTN_{b \neq a}} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_a} \right)_{VEN_{b \neq a}}$$

# Метод на Уидом



Канонична функция на разпределение

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 ds^N \exp[-\beta \mathcal{U}(s^N; L)]$$

$$s^N = \mathbf{r}^N / L$$

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \right) - k_B T \ln \left\{ \int ds^N \exp[-\beta \mathcal{U}(s^N; L)] \right\} \\ &= F_{\text{id}}(N, V, T) + F_{\text{ex}}(N, V, T) \end{aligned}$$

Идеален газ

Допълнителна част

# Метод на Уидом



За достатъчно голям брой частици

$$\mu = -k_B T \ln(Q_{N+1}/Q_N)$$

$$\begin{aligned}\mu &= -k_B T \ln(Q_{N+1}/Q_N) \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{V/\Lambda^d}{N+1} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int ds^{N+1} \exp[-\beta \mathcal{U}(s^{N+1})]}{\int ds^N \exp[-\beta \mathcal{U}(s^N)]} \right\} \\ &\equiv \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex}.\end{aligned}$$

Идеален  
газ

Допълнителен  
член

# Метод на Уидом



$$\Delta\mathcal{U} \equiv \mathcal{U}(\mathbf{s}^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N)$$

Потенциална енергия на N+1 -вата частица

Потенциална енергия на системата от N частици

$$\mu_{\text{ex}} = -k_B T \ln \int ds_{N+1} \langle \exp(-\beta \Delta\mathcal{U}) \rangle_N$$

$\langle \dots \rangle_N$

Осредняване по конфигурационното пространство на системата от N частици

# Процедура при NVT-ансамбъл



Монте Карло симулация на система с постоянни  $N$ ,  $V$ ,  $T$  на система от  $N$  частици.

През определени чести интервали от време се добавя частица с координати с равномерно разпределение в единичен куб.

$\exp(-\beta \Delta U)$  Пресмята се за всяко вмъкване.

И се пресмята средното значение за всички опити.

# NPT ансамбъл



$$G(N, P, T) = -k_B T \ln \left\{ \int dV \frac{V^N \exp(-\beta PV)}{\Lambda^{dN} N!} \int ds^N \exp[-\beta \mathcal{U}(s^N; V)] \right\}$$

$$\mu = (\partial G / \partial N)_{PT}$$

$$\mu = G(N + 1, P, T) - G(N, P, T)$$

$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \ln \left\langle \frac{V}{\Lambda^{d(N+1)}} \int ds_{N+1} \exp(-\beta \Delta \mathcal{U}) \right\rangle \\ &= -k_B T \ln(k_B T / P \Lambda^d) - k_B T \ln \left\langle \frac{PV}{(N+1)k_B T} \int ds_{N+1} \exp(-\beta \Delta \mathcal{U}) \right\rangle \\ &= \mu_{id}(P) + \mu_{ex}(P) \end{aligned}$$



# NVE ансамбъл



$$\mu/T = -(\partial S/\partial N)_{VE}$$

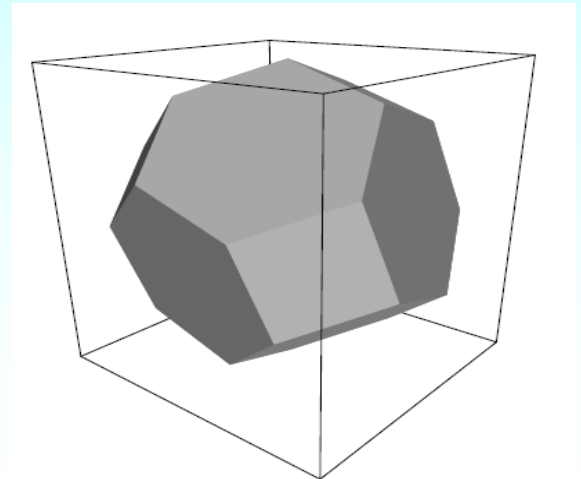
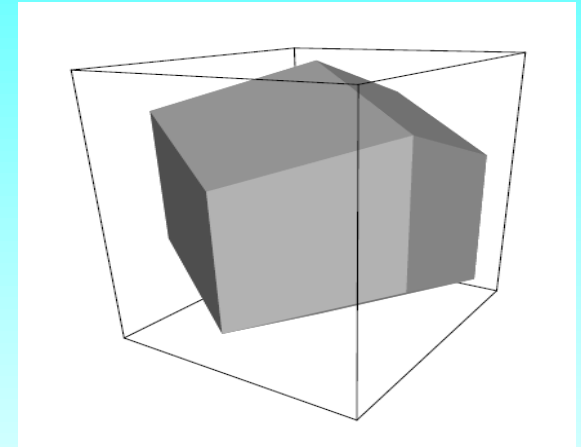
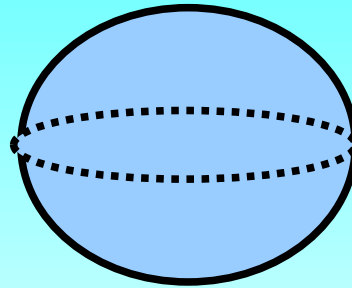
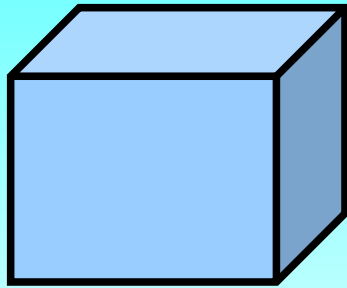
$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

$$\Omega(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta(\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) - E)$$

$$\Omega(N+1, V, E)/\Omega(N, V, E)$$

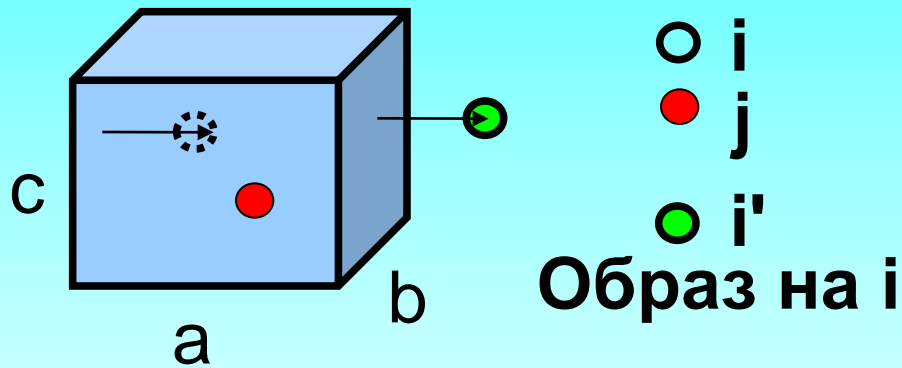
$$\beta \mu_{ex} = -\ln \left\{ \langle T \rangle^{-3/2} \left\langle T^{3/2} \exp(-\Delta U/k_B T) \right\rangle \right\}$$

# Симулационен обем



box type	image distance	box volume	box vectors			box vector angles		
			<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	$\angle bc$	$\angle ac$	$\angle ab$
cubic	$d$	$d^3$	$d$ 0 0	0 $d$ 0	0 0 $d$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
rhombic dodecahedron (xy-square)	$d$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}d^3$ $0.707d^3$	$d$ 0 0	0 $d$ 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}\sqrt{2}d$	$60^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$
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	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{6}\sqrt{3}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{6}d$	$60^\circ$	$60^\circ$	$60^\circ$
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	$-\frac{1}{3}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{2}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{6}d$	$71.53^\circ$	$109.47^\circ$	$71.53^\circ$

# 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.