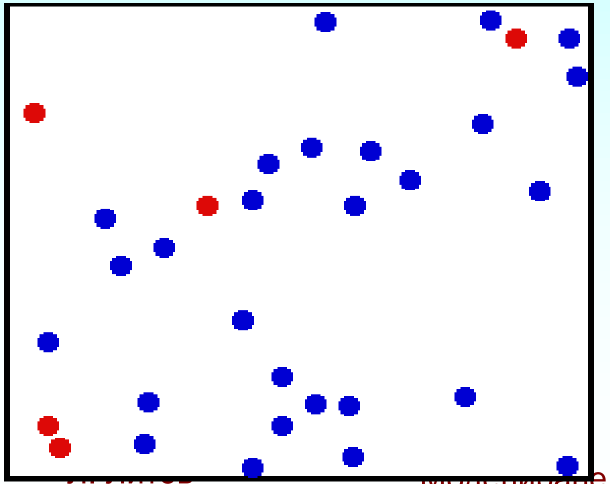
Молекулно-динамични симулации в различни термодинамични ансамбли

Симулации при постоянна температура

Връзка между температура и кинетична енергия

$$k_B T = m \langle v_\alpha^2 \rangle$$

На частица и на степен на свобода



Идеален газ

Разпределение на Максуел-Болцман

$$\mathcal{P}(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left[-\beta p^2/(2m)\right]$$

1/kT

2-ри и 4-ти момент на p

$$p^2 = \sum_\alpha p_\alpha^2 \qquad \langle p^4 \rangle = \int d\mathbf{p}\, p^4 \mathcal{P}(p) = 15\left(\frac{m}{\beta}\right)^2$$

$$p^4 = \left(\sum_\alpha p_\alpha^2\right)^2 \qquad \langle p^2 \rangle = \int d\mathbf{p}\, p^2 \mathcal{P}(p) = \frac{3m}{\beta}$$

$$\frac{\sigma_{p^2}^2}{\langle p^2 \rangle^2} \equiv \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{15(m/\beta)^2 - (3m/\beta)^2}{(3m/\beta)^2} = \frac{2}{3}.$$

Флуктуации на T за N,V,T=const

$$\frac{\sigma^2_{T_k}}{\langle T_k\rangle^2_{NVT}} \equiv \frac{\langle T_k^2\rangle_{NVT} - \langle T_k\rangle^2_{NVT}}{\langle T_k\rangle^2_{NVT}}$$

$$= \frac{N\langle p^4\rangle + N(N-1)\langle p^2\rangle\langle p^2\rangle - N^2\langle p^2\rangle^2}{N^2\langle p^2\rangle^2}$$

$$= \frac{1}{N}\frac{\langle p^4\rangle - \langle p^2\rangle^2}{\langle p^2\rangle^2} = \frac{2}{3N}.$$

Термостат на Андерсън

Системата се свързва към топлинен резервоар.

Произволно се избира частица, която да взаимодейства с резервоара. Нейната скорост се задава според разпределението на Максуел-Болцман за желаната температура.

Носе-Хувър термостат

Разширен лагранжиан

$$\mathcal{L}_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2}\dot{s}^2 - \frac{L}{\beta}\ln s$$

Q е ефективна маса асоциирана с s

L е параметър

$$\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i$$

$$p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s}.$$

Носе-Хувър термостат

$$\mathcal{H}_{\mathrm{Nose}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + L\frac{\ln s}{\beta}$$

Система от N частици   6N+2 степени на свобода

Функция на разпределение (E=const)

$$\begin{aligned} Q_{\mathrm{Nose}} &= \frac{1}{N!}\int dp_s\, ds\, d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta\left(E - \mathcal{H}_{\mathrm{Nose}}\right) \\ &= \frac{1}{N!}\int dp_s\, ds\, d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N s^{3N} \\ &\quad \times \delta\left[\sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}'^2_i}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{L}{\beta}\ln s - E\right] \end{aligned}$$

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$$

Носе-Хувър термостат

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}',\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \qquad \delta[h(s)] = \delta(s-s_0)/|h'(s_0)|$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!}\int dp_s d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N ds\, \frac{\beta s^{3N+1}}{L} \\ &\times \delta\left\{s - \exp\left[-\beta\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}',\mathbf{r}) + p_s^2/(2Q) - E}{L}\right]\right\} \\ &= \frac{1}{N!}\frac{\beta \exp[E(3N+1)/L]}{L}\int dp_s\, \exp\left[-\beta\frac{3N+1}{L}p_s^2/(2Q)\right] \\ &\times \int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N\, \exp\left[-\beta\frac{3N+1}{L}\mathcal{H}(\mathbf{p}',\mathbf{r})\right] \end{aligned}$$

$$= \quad C\frac{1}{N!}\int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N\, \exp\left[-\beta\frac{3N+1}{L}\mathcal{H}(\mathbf{p}',\mathbf{r})\right]$$

Носе-Хувър термостат

Величина A усреднена по разширения ансамбъл

$$\bar{A} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau dt\, A(\mathbf{p}(t)/s(t), \mathbf{r}(t)) \equiv \langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r})\rangle_{\text{Nose}}$$

За $L = 3N + 1$ се усреднява по каноничен ансамбъл

$$\langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r})\rangle_{\text{Nose}} \equiv \frac{\int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r})(3N+1)/L]}{\int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r})(3N+1)/l]}$$

$$= \frac{(1/N!)\int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r})]}{Q(NVT)}$$

$$= \langle A(\mathbf{p}', \mathbf{r})\rangle_{NVT}$$

Носе-Хувър термостат

Връзка между реалните и виртуалните

$$
\begin{aligned}
\mathbf{r}' &= \mathbf{r} \\
\mathbf{p}' &= \mathbf{p}/s \\
s' &= s \\
\Delta t' &= \Delta t/s
\end{aligned}
$$

$$\lim_{\tau'\to\infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' \, A\left[\mathbf{p}(t')/s(t'), \mathbf{r}(t')\right]$$

$$\tau' = \int_0^{\tau} dt \, 1/s(t)$$

$$
\begin{aligned}
& \lim_{\tau'\to\infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' \, A\left[\mathbf{p}(t')/s(t'), \mathbf{r}(t')\right] \\
&= \lim_{\tau'\to\infty} \frac{\tau}{\tau'} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \, A\left[\mathbf{p}(t)/s(t), \mathbf{r}(t)\right]/s(t) \\
&= \frac{\lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int^{\tau} dt \, A\left[\mathbf{p}(t)/s(t), \mathbf{r}(t)\right]/s(t)}{\lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \, 1/s(t)} \\
&= \langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r})/s \rangle / \langle 1/s \rangle .
\end{aligned}
$$

Носе-Хувър термостат

$$\frac{\langle A(\mathbf{p}/s,\mathbf{r})/s\rangle}{\langle 1/s\rangle} = \frac{\left\{\frac{\int dp'^N dr^N\ A(p',r)\exp[-\beta\mathcal{H}(p',r)3N/L]}{\int dp'^N dr^N\ \exp[-\beta\mathcal{H}(p',r)3(N+1)/L]}\right\}}{\left\{\frac{\int dp'^N dr^N\ \exp[-\beta[\mathcal{H}(p',r)]3N/L]}{\int dp'^N dr^N\ \exp[-\beta[\mathcal{H}(p',r)]3(N+1)/L]}\right\}}$$

$$= \frac{\int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N\ A(\mathbf{p}/s,\mathbf{r})\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}',\mathbf{r})3N/L]}{\int d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N\ \exp[-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{p}',\mathbf{r})]3N/L]}$$

$$= \langle A(\mathbf{p}/s,\mathbf{r})\rangle_{NVT}$$

Носе-Хувър термостат

Уравнения на надвижение във витуални координати

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \mathbf{p}_i} = \mathbf{p}_i/(m_i s^2)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial p_s} = p_s/Q$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial s} = \left(\sum_i p_i^2/(m_i s^2) - \frac{L}{\beta}\right)/s.$$

Носе-Хувър термостат

Уравнения на надвижение във реални координати

$$
\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} &= s\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{p}_i/(m_i s) = \mathbf{p}'_i/m_i \\
\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} &= s\frac{d\mathbf{p}_i/s}{dt} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} - \frac{1}{s}\mathbf{p}_i\frac{ds}{dt} \\
&= -\frac{\partial\mathcal{U}(\mathbf{r}'^N)}{\partial\mathbf{r}'_i} - (s'p'_s/Q)\mathbf{p}'_i \\
\frac{1}{s}\frac{ds'}{dt'} &= \frac{s}{s}\frac{ds}{dt} = s'p'_s/Q \\
\frac{d(s'p'_s/Q)}{dt'} &= \frac{s}{Q}\frac{dp_s}{dt} \\
&= \left(\sum_i p'^2_i/m_i - \frac{L}{\beta}\right)/Q.
\end{aligned}
$$

Носе-Хувър термостат

За последните уравнения се запазва величината:

$$H'_{Nose} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}'^{2}_{i}}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}'^{N}) + \frac{s'^2 p'^{2}_{s}}{2Q} + L\frac{\ln s'}{\beta}$$

Не е хамилтониан, тъй като от нея не могат да се получат уравнения на движение

Носе-Хувър термостат - приложение

$$\xi = s' p'_s / Q$$

Удобно е да се работи в реални координати

$$L = 3N$$

В хода на симулацията тази величина трябва да се запазва

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i$$

$$\dot{\xi} = \left(\sum_i p_i^2 / m_i - \frac{L}{\beta} \right) / Q$$

$$\dot{s}/s = \frac{d \ln s}{dt} = \xi.$$

$$H_{Nose} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{\xi^2 Q}{2} + L \frac{\ln s}{\beta}$$

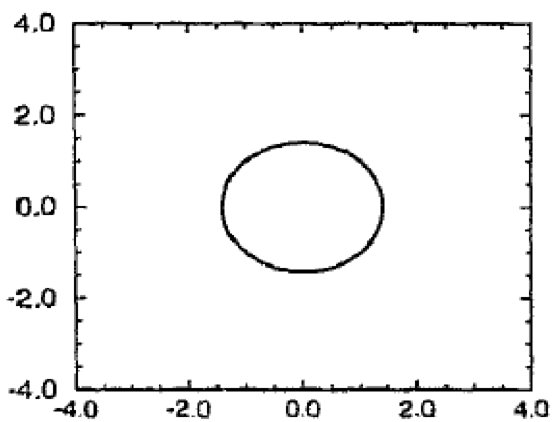
Хармоничен осцилатор

Потенциална енергия

$$u(r) = \frac{1}{2}r^2$$

Уравнения на Нютон

$$\begin{aligned} \dot{r} &= v \\ \dot{v} &= -r \end{aligned}$$



микроаноничен ансамбъл

Андерсън термостат

Нозе-Хувър термостат

Хармоничен осцилатор

Чрез метода на Нозе-Хувър не се получава разпределение на каноничен ансамбъл във фазовото пространство.

Дори и за много дълги периоди на симулация точките във фазовото пространство остават в лентообразна област, чиято ширина зависи от началните условия.

Вериги от НХ термостати

Верига от M

НХ термостати

$$
\begin{aligned}
\dot{r}_i &= \frac{p_i}{m_i} \\
\dot{p}_i &= F_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_i \\
\dot{\xi}_k &= \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \qquad k = 1, \ldots, M \\
\dot{p}_{\xi_1} &= \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - L k_B T \right) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi} \\
\dot{p}_{\xi_k} &= \left[\frac{p^2_{\xi_{k-1}}}{Q_{k-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k} \\
\dot{p}_{\xi_M} &= \left[\frac{p^2_{\xi_{M-1}}}{Q_{M-1}} - k_B T \right].
\end{aligned}
$$

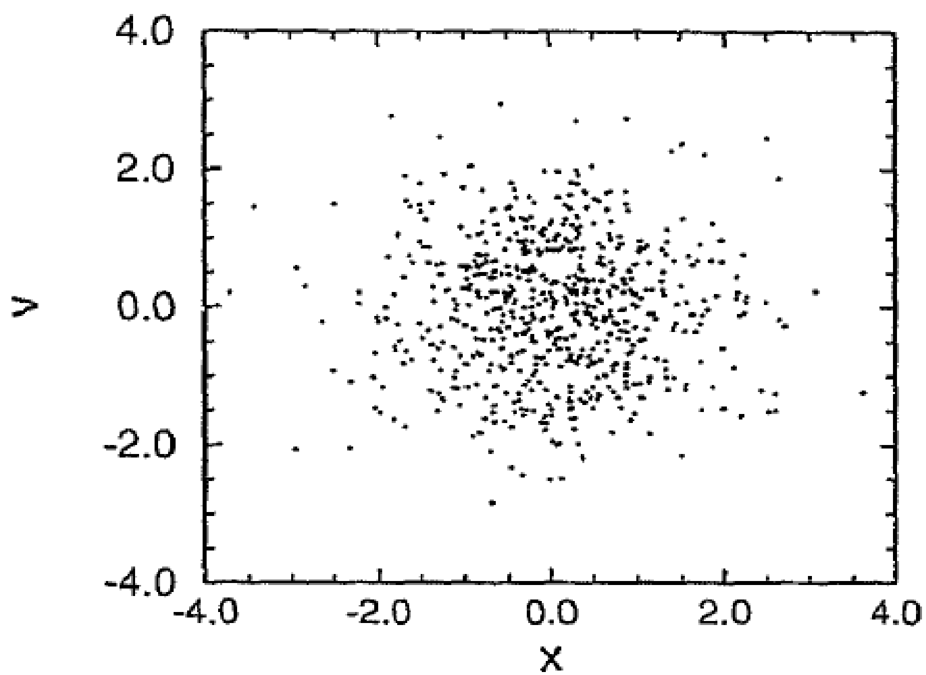
$$
H_{NHC} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \sum_{k=1}^{M} \frac{p^2_{\xi_k}}{2Q_k} + L k_B T \xi_1 + \sum_{k=2}^{M} k_B T \xi_k
$$

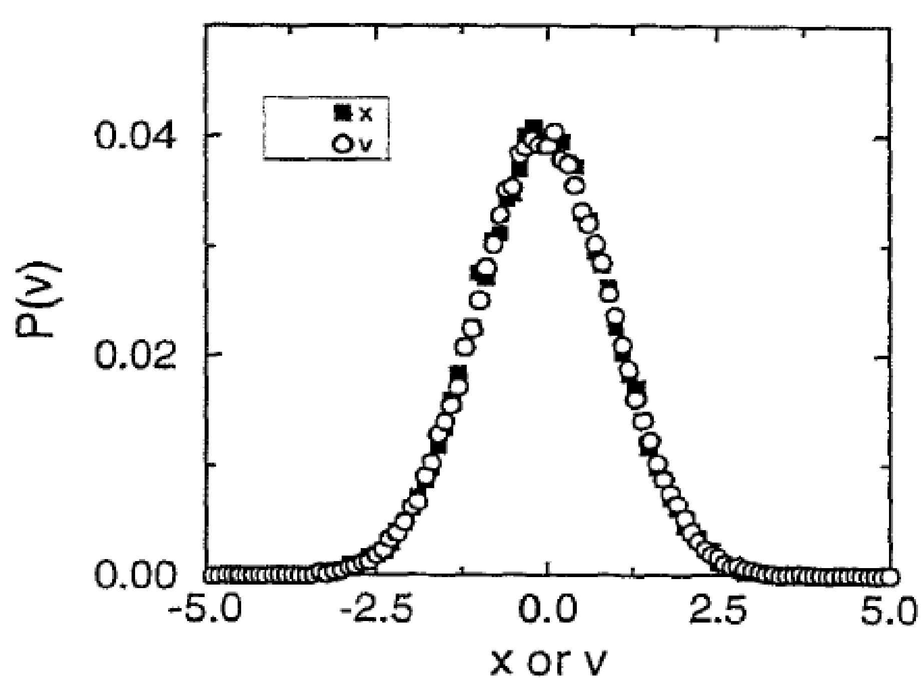
се запазва

Хармоничен осцилатор

$$\begin{aligned}
\dot{r} &= v \\
\dot{v} &= -r - \xi_1 v \\
\dot{\xi_1} &= \frac{v^2 - T}{Q_1} - \xi_1 \xi_2 \\
\dot{\xi_2} &= \frac{Q_1 \xi_1^2 - T}{Q_2}.
\end{aligned}$$

Коплиран с верига от два НХ термостата





МД при постоянно налягане

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W}\mathbf{r}_i \qquad \epsilon = \ln(V/V(0))$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \left(1 + \frac{d}{dN}\right)\frac{p_\epsilon}{W}\mathbf{p}_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1}\mathbf{p}_i$$

$$\dot{V} = \frac{dVp_\epsilon}{W}$$

$$\dot{p}_\epsilon = dV\left(P_{int} - P_{ext}\right) + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1}p_\epsilon$$

$$P_{int} = \frac{1}{dV}\left[\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i\right) - dV\frac{\partial U(V)}{\partial V}\right]$$

Верига от баростати

$$\dot{\xi}_k = \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \qquad \text{for } k = 1, \ldots, M$$

$$\dot{p}_{\xi_1} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (dN+1)k_B T - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1}$$

$$\dot{p}_{\xi_k} = \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k} \qquad \text{for } k = 2, \ldots, M-1$$

$$\dot{p}_{\xi_M} = \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T.$$

Запазваща се величина

$$H_{N,P_{ext},T} = \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \frac{p_\epsilon^2}{W} + \sum_{k=1}^{M} \frac{p_{\xi_k}^2}{Q_k} + (dN+1)k_B T \xi_1$$

$$+ k_B T \sum_{k=1}^{M} \xi_k + P_{ext} V.$$

Кинетика на химичните реакции

$$A + B \rightarrow C$$

Права

$$C \rightarrow A + B$$

Обратна

Посока на реакцията

Кинетика на химичните реакции

При протичане на реакцията в права посока

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \longleftarrow$$ Концентрация на реагента A

$$v_C = \frac{d[C]}{dt}$$

Скорост на реакция - k

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \qquad\qquad C \xrightarrow{k_2} A + B$$

$$J_C = k_2[C] \qquad\qquad J_A = J_B = k_1[A][B]$$

Поток на реакцията

Химичен потенциал

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Химична активност

$$a_i = \gamma_i [i]$$

Коефициент на химична активност

Уравнение на van't Hoff

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$$

Общ вид на реакция

Промяна в свободната енергия на Гибс

$$\Delta G = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT(\nu_C \ln a_C + \nu_D \ln a_D - \nu_A \ln a_A - \nu_B \ln a_B)$$

$$\Delta G^0 = \nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}\right)$$

Равновесна константа

При настъпване на термодинамично равновесие промяната в свободната енергия

$$K_{\mathrm{eq}} = \frac{[C]_{\mathrm{eq}}^{\nu_C}\,[D]_{\mathrm{eq}}^{\nu_D}}{[A]_{\mathrm{eq}}^{\nu_A}\,[B]_{\mathrm{eq}}^{\nu_B}} = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = A\,\mathrm{e}^{-\frac{\Delta \mathcal{E}^0_{\mathrm{int}}}{RT}}$$

$$K_{\mathrm{eq}} = \frac{(\text{Rate constant for forward reaction})}{(\text{Rate constant for reverse reaction})}$$

Пример

S – субстрат, E – ензим и P - продукт

$$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k'_1 + k_2} = \frac{[E][S]}{K_M}$$

K_M – костанта на Michaelis

Вода, pH

$$H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Йонно произведение

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-]$$

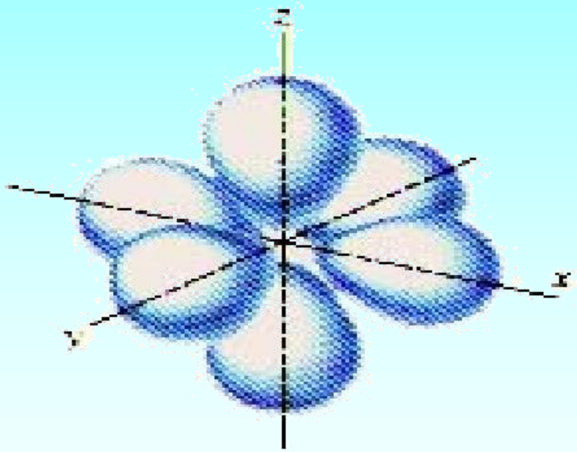
1.0×10^{-14} at 25ºC.

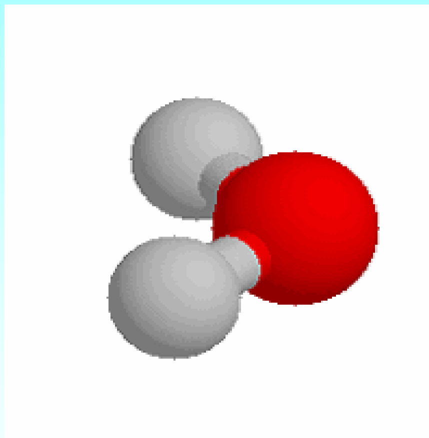
$$\boxed{pH = -\log_{10}[H_3O^+]}$$

Геометрия на молекулата на водата

Проблем при МВВ - изхождайки от симетрията на АО, предсказаната от МВВ геометрия на молекулите не отговаря на експерименталните данни

O атом - $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$; H атом - $1s^1$





Въвеждане на представата за хибридизация на АО

H-O-H 90^o

H-O-H 104.5^o

pK

киселина $HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$ Равновесна констант

$[H_3O^+]$ and $[H^+]$ are equivalent $K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

$$\log_{10}\frac{1}{[H_3O^+]} = \log_{10}\frac{1}{K} + \log_{10}\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK + \log_{10}\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Далечни взаимодействия

Далечни взаимодействия

Метод на Евалд

Точков заряд

Система от положително и отрицателно заредени частици с обем L^3 и периодични гранични условия.

$$\sum_i q_i = 0$$

$$\mathcal{U}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \phi(r_i)$$

Енергия на системата

Системата трябва да бъде електронеоутрална

$$\phi(r_i) = \sum_{j,n}{}' \frac{q_j}{|r_{ij} + nL|}$$

Горната сума не може да се използва директно в симул

Модел

Всяка частица е обкръжена на облак с плавно променяща се плътност (екраниращ заряд), така че съумата от двата заряд да е 0.

Плътност на екраниращия заряд

$$\rho_{Gauss}(r) = -q_i(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2)$$

Модел – потенциална енергия

Така потенциалната енергия на един заряд q_i има три части:

- за q_i
- екраниращ облак със заряд $-q_i$
- компесиращ облак със заряд q_i

Уравнение на Поасон

$$-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r})$$

потенциа

л

зарядова

плътност

За точков

зар

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{z}{4\pi|\mathbf{r}|}$$

За система от N заряда

$$\rho_P(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} q_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{q_i}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}$$

Преобразование на Фурие

Ред на Фурие

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{l}=-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{l} \qquad \mathbf{l} = (l_x, l_y, l_z)$$

За коефициентите

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int_V d\mathbf{r}\, f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$
\begin{aligned}
-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) &= -\nabla^2\left(\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\tilde{\phi}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}\right)\\
&= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}k^2\tilde{\phi}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}.
\end{aligned}
$$

$$
\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\tilde{\rho}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}.
$$

$$
k^2\tilde{\phi}(k) = 4\pi\tilde{\rho}(k)
$$

$$
\begin{aligned}
\tilde{\rho}(\mathbf{k}) &= \int_V d\mathbf{r}\, z\delta(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\\
&= z.
\end{aligned}
$$

z – големина за заряда

$$
\tilde{\phi}(k) = \frac{4\pi z}{k^2}.
$$

Решение на уравнението на Поасон

$$\tilde{g}(k) = \frac{4\pi}{k^2}.$$

Функция на Грийн

$$\tilde{\phi}(k) = \tilde{g}(k)\tilde{\rho}_P(k)$$

Решението, записано по друг начин

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_P(k) &= \int_V d\mathbf{r} \sum_{i=1}^{N} q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{i=1}^{N} q_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}.\end{aligned}$$

Фурие образ на сумата на Евалд

$$\rho_1(r) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mathbf{n}} q_j (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\alpha \left|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)\right|^2\right]$$

$$-\nabla^2 \phi_1(r) = 4\pi\rho_1(r)$$

$$k^2 \phi_1(k) = 4\pi\rho_1(k)$$

$$\begin{aligned}
\rho_1(\mathbf{k}) &= \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\rho_1(\mathbf{r}) \\
&= \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mathbf{n}} q_j (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\alpha \left|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)\right|^2\right] \\
&= \int_{\text{all space}} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \sum_{j=1}^{N} q_j (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\alpha \left|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\right|^2\right] \\
&= \sum_{j=1}^{N} q_j \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j) \exp(-k^2/4\alpha)
\end{aligned}$$

$$\phi_1(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{N} q_j \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j) \exp(-k^2/4\alpha)$$

Фурие образ на сумата на Евалд

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\phi_1(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$
$$= \sum_{\mathbf{k}\neq 0}\sum_{j=1}^{N}\frac{4\pi q_j}{k^2}\exp[i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)]\exp(-k^2/4\alpha)$$

$$\rho(\mathbf{k}) \equiv \sum_{i=1}^{N} q_i \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)$$

$$\mathcal{U}_1 \equiv \frac{1}{2}\sum_i q_i\phi_1(\mathbf{r}_i)$$
$$= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\sum_{i,j=1}^{N}\frac{4\pi q_i q_j}{Vk^2}\exp[i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)]\exp(-k^2/4\alpha)$$
$$= \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{4\pi}{k^2}|\rho(\mathbf{k})|^2\exp(-k^2/4\alpha),$$

Корекция за самодействието

$$\rho_{Gauss}(r) = q_i(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2)$$

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi\rho_{Gauss}(r)$$

$$-\frac{\partial^2 r\phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi r\rho_{Gauss}(r)$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial r\phi_{Gauss}(r)}{\partial r} &= \int_{\infty}^{r} dr\, 4\pi r\rho_{Gauss}(r) \\
&= -2\pi q_i(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \int_{r}^{\infty} dr^2 \exp(-\alpha r^2) \\
&= -2q_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-\alpha r^2).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
r\phi_{Gauss}(r) &= 2q_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \int_{0}^{r} dr \exp(-\alpha r^2) \\
&= q_i \operatorname{erf}\left(\sqrt{\alpha} r\right),
\end{aligned}$$

$$\mathrm{erf}(x) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-u^2)\, du.$$

$$\phi_{\mathrm{Gauss}}(r) = \frac{q_i}{r} \mathrm{erf}\left(\sqrt{\alpha} r\right)$$

$$\phi_{\mathrm{Gauss}}(r=0) = 2 q_i (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}$$

Членът който трябва да се извади от пресметнатата до тък потенциална енергия

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\mathrm{self}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \phi_{\mathrm{self}}(r_i) \\ &= (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2. \end{aligned}$$

$$\phi_{\text{short-range}}(r) = \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r}\text{erf}\left(\sqrt{\alpha} r\right) = \frac{q_i}{r}\text{erfc}\left(\sqrt{\alpha} r\right),$$

$$\text{erfc}(x) \equiv 1 - \text{erf}(x)$$

$$\mathcal{U}_{\text{short-range}} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N} q_i q_j \text{erfc}\left(\sqrt{\alpha} r_{ij}\right) / r_{ij}$$

Потенциялна енергия

$$\mathcal{U}_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{4\pi}{k^2}|\rho(\mathbf{k})|^2\exp(-k^2/4\alpha)$$

$$-(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}\sum_{i=1}^{N} q_i^2$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}\, r_{ij})}{r_{ij}}.$$

Диполни частици

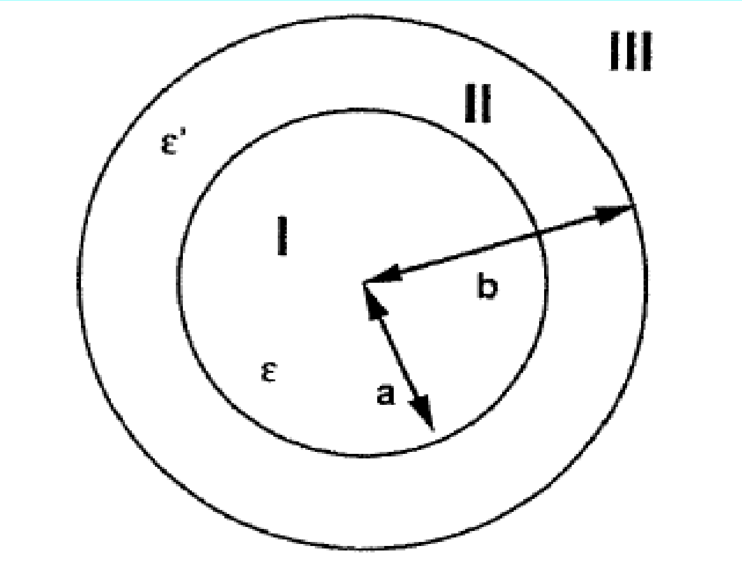
В пресмятанията до сега $q_i \longrightarrow -\mu_i \cdot \nabla_i$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{U}_{\text{dipolar}} &= \frac{1}{2V}\sum_{k\neq 0}\frac{4\pi}{k^2}|\mathbf{M}(k)|^2\exp(-k^2/4\alpha) \\
&- \frac{2\pi}{3}(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}}\sum_{i=1}^{N}\mu_i^2 \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\left[(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_j)B(r_{ij}) - (\boldsymbol{\mu}_i\cdot\mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})C(r_{ij})\right],
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B(r) &\equiv \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}r)}{r^3} + 2(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}\frac{\exp(-\alpha r^2)}{r^2}, \\
C(r) &\equiv 3\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}r)}{r^5} + 2(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}(2\alpha + 3/r^2)\frac{\exp(-\alpha r^2)}{r^2}.
\end{aligned}
$$

$$
\mathbf{M}(k) \equiv \sum_{i=1}^{N} i\boldsymbol{\mu}_i\cdot\mathbf{k}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)
$$

Диелектрична константа



Приложено външно електростатично поле E

$$a \to \infty, b \to \infty, a/b \to 0$$

$$\mathbf{E}_{\mathrm{I}} = \frac{9\epsilon'}{(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)}\mathbf{E}$$

Интензитета в област

Поляризация $$\mathbf{P} \equiv \frac{\epsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E}_{\mathrm{I}} = \frac{9\epsilon'(\epsilon - 1)}{4\pi(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)}\mathbf{E}$$

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{P} \rangle &= \frac{1}{VQ}\int d\mathbf{r}^N \sum_{i=1}^{N} \mu_i \exp\left[-\beta\left(\mathcal{H}_0 - \sum_{i=1}^{N}\mu_i \cdot \mathbf{E}_I'\right)\right]\\ &= \frac{\beta}{3V}\left(\langle \mathbf{M}^2\rangle - \langle \mathbf{M}\rangle^2\right)\mathbf{E}_I'.\end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{3}\beta\rho g_k \mu^2 \mathbf{E}_I'$$

$$g_k \equiv \frac{1}{N\mu^2}\left(\langle \mathbf{M}^2\rangle - \langle \mathbf{M}\rangle^2\right)$$

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{(2\epsilon' + \epsilon)} = \frac{4}{3}\pi\beta\rho g_k \mu^2$$

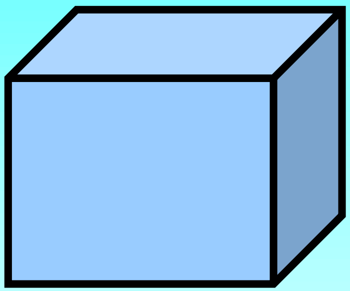
Средата е обкръжена с проводник $(\epsilon' \to \infty)$,

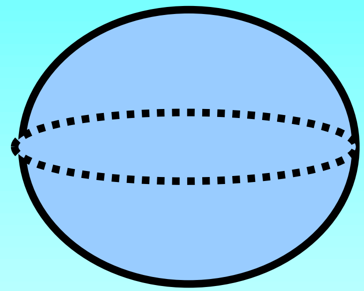
$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i$$

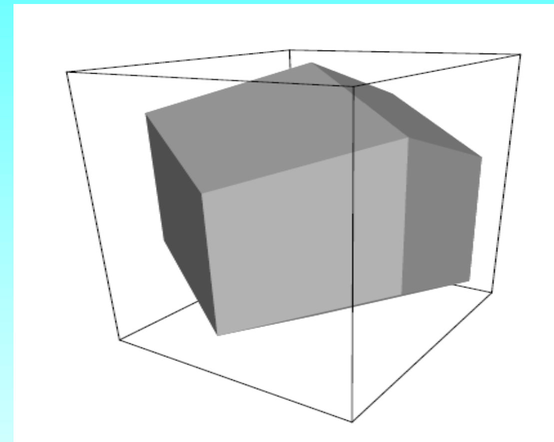
$$\epsilon = 1 + \frac{4}{3}\pi\rho\beta g_k \mu^2$$

Флуктуациите в диполния момент зависят от обкръжаващата среда

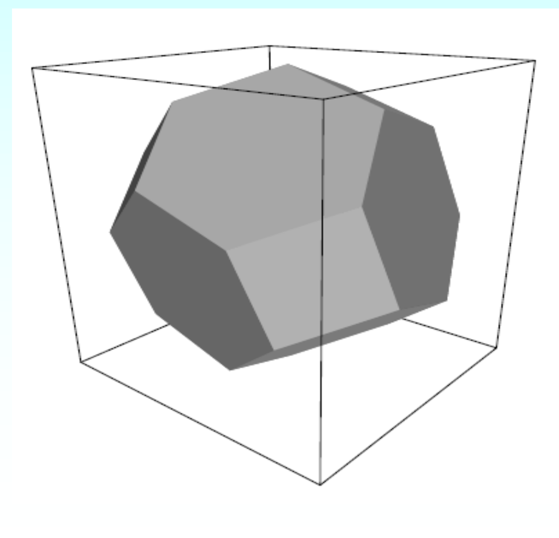
Симулационен обем



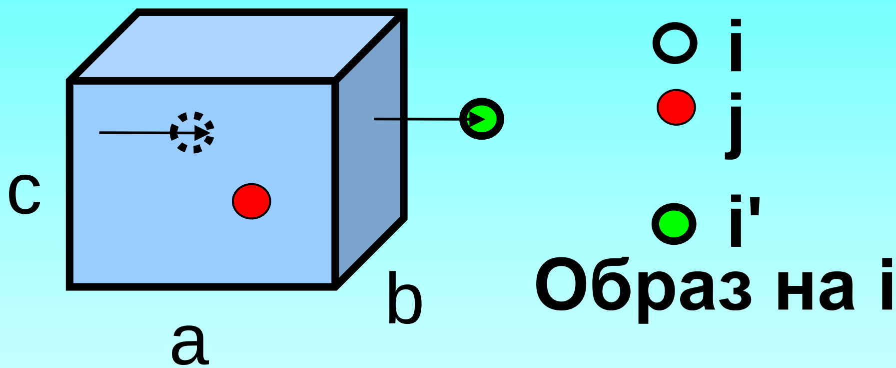




box type	image distance	box volume	box vectors **a**	box vectors **b**	box vectors **c**	box vector angles $\angle$**bc**	box vector angles $\angle$**ac**	box vector angles $\angle$**ab**
cubic	d	d^3	d 0 0	0 d 0	0 0 d	90°	90°	90°
rhombic dodecahedron (xy-square)	d	$\frac{1}{2}\sqrt{2}\,d^3$ $0.707\,d^3$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



x>a x = x - a

Съвкупност от образи

$\mathbf{R}_{mnl} = \mathbf{R} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + l\mathbf{c}$

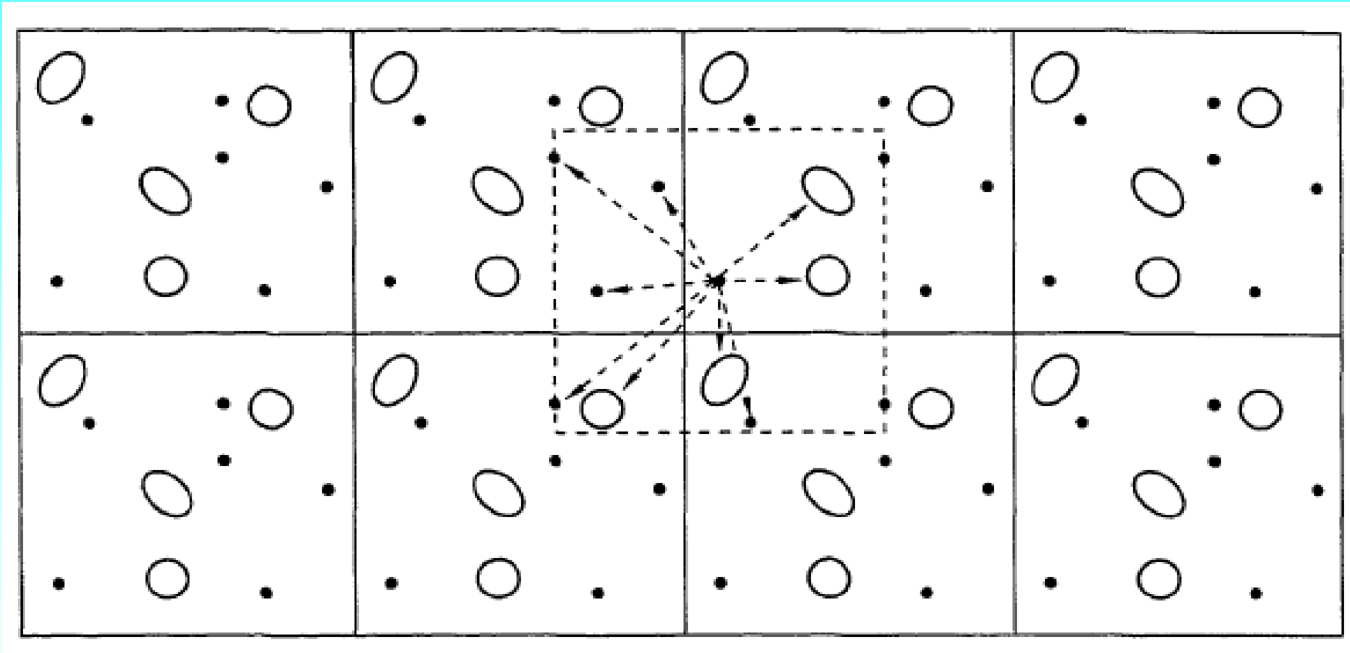
$x_{ij} = x_i - x_j$

$x_{i'j} = x_{i'} - x_j$

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.

Периодични гранични условия



Потенциална енергия на N частици в която и да е от периодичните клетки

$$\mathcal{U}_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} {}' u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|)$$

Truncation of potentials

Потенциална енергия u(r). $u(r) = u_c(r)$ при $r < r_c$

u = 0 при $r \geq r_c$

$r_c < L/2$

$$\mathcal{U}^{tot} = \sum_{i<j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2}\int_{r_c}^{\infty} dr\, u(r) 4\pi r^2$$

$$u^{lj}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

$\rho(r)$ Плътност на разстояние r от даден атом i

$$u_i = (1/2)\int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 \rho(r) u(r)$$

$$u^{tail} \equiv (1/2)\int_{r_c}^\infty dr\, 4\pi r^2 \rho(r) u(r)$$

$$\begin{aligned} u^{tail} &= \frac{1}{2}4\pi\rho\int_{r_c}^\infty dr\, r^2 u(r) \\ &= \frac{1}{2}16\pi\rho\epsilon\int_{r_c}^\infty dr\, r^2\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \\ &= \frac{8}{3}\pi\rho\epsilon\sigma^3\left[\frac{1}{3}\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{9} - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{3}\right]. \end{aligned}$$

за $r_c = 2.5\,\sigma$ $\rho\sigma^3 = 1$ $u^{tail} = -0.535\epsilon$

Най-чести използвани методи

Просто прекъсване

Прекъсване и отместване

Конвенция за най-близкия образ

Просто прекъсване

$$u^{\text{trunc}}(r) = \begin{cases} u^{\text{lj}}(r) & r \le r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

(виж последния пример)

Не е подходящ за МД симулации, може да се използва в Монте Карло симулиране

Прекъсване и отместване

$$u^{tr-sh}(r) = \begin{cases} u^{lj}(r) - u^{lj}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

често използван метод в МД