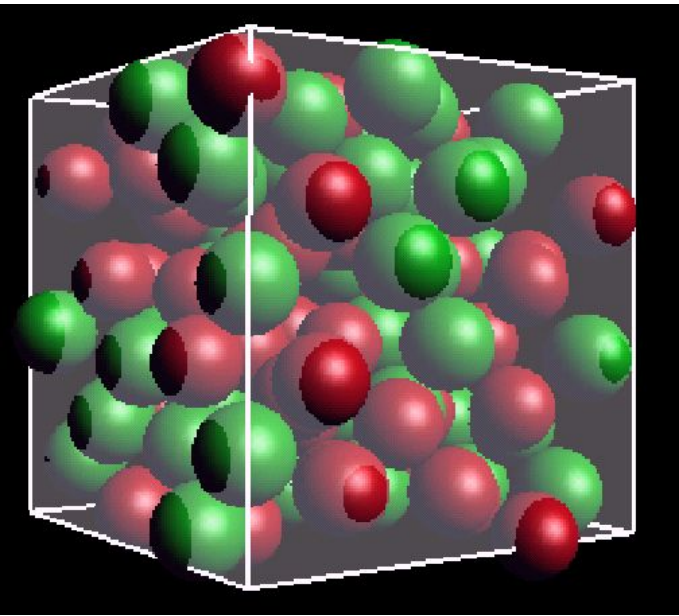


Л.2 Елементи статистичної фізики у комп'ютерному моделюванні



Стан системи N частинок визначається $3N$ узагальненими координатами $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ та $3N$ узагальненими імпульсами

$$p_1, p_2, \dots, p_{3N}.$$

$6N$ змінних (p, q)

Динаміка системи повністю визначається гамільтоніаном $H(p, q)$.

Рівняння руху для частинок:

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

Усереднення по ансамблю

У $6N$ -мірному фазовому просторі (p, q) кожна точка представляє собою окремий стан системи. Сукупність всіх точок (мікростани) у фазовому просторі, що задовольняють умові $H(p, q) = E$ представляє собою деяку ізоенергетичну поверхню енергії E (макростан).

Сукупність всіх різноманітних мікростанів називається ансамблем.

Середнє по ансамблю з неперервною функцією розподілу мікростанів $\rho(p, q, t)$ є за означенням

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int f(p, q) \rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q}{\int \rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q}$$

Усереднення по ансамблю

Середнє по ансамблю з дискретними мікростанами є за означенням

$$\langle f \rangle \equiv \sum_s f(p_s, q_s) P_s$$

P_s – ймовірність знайти систему в мікростані s

Ансамблі, що використовуються у комп'ютерному моделюванні:

- мікроканонічний ансамбль (NVE)
- ізотермічний ансамбль (NVT)
- ізобарично-ізотермічний ансамбль (NPT)

Для мікроканонічного ансамблю

$$P_s = \begin{cases} 1 / N_{conf} \\ 0 \end{cases}$$

Усереднення по ансамблю

Для мікроканонічного ансамблю

$$P_s = \begin{cases} 1 / N_{conf} & \text{для } N_{conf} \text{ досягнутих мікростанів з енергією } E \\ 0 & \text{для мікростанів з енергією відмінною від } E \end{cases}$$

Для канонічного (ізотермічного) ансамблю система N частинок знаходиться в контактi з **термостатом**, що забезпечує постійну температуру T системи, однак для системи дозволяється мати різні енергії E_s .

$$P(E_s) = \frac{1}{Z} \exp(-E_s / k_B T) \quad - \text{розподіл Гіббса}$$

$$Z = \sum_s N_s \exp(-E_s / k_B T)$$

Термодинаміка

Термодинамічні параметри – вимірювані макроскопічні величини, пов'язані з системою, наприклад тиск P , об'єм V , температура T , магнітне поле B , ...

Термодинамічний стан – точка на фазовій діаграмі $(P, V, T, \dots)$, що визначається сукупністю значень всіх термодинамічних параметрів необхідних для опису системи

Термодинамічна рівновага – термодинамічний стан системи, який не міняється з часом

Рівняння стану – функціональне співвідношення між термодинамічними параметрами системи, що знаходиться у рівновазі:

$$f(P, V, T) = 0$$

Термодинаміка

Робота по збільшенню об'єму системи на dV :

$$dW = PdV$$

Теплота - енергія, що поглинається однорідною системою при збільшенні температури, якщо при цьому робота не виконується. Теплоємність системи C визначається відношенням малої кількості тепла, поглинутого системою, до малого підвищення температури:

$$dQ = CdT$$

Перший закон термодинаміки: зміна внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок зміни теплового стану та виконаної системою роботи:

$$dE = dQ - dW$$

Термодинаміка

Ентропія - міра хаосу в системі. При прямуванні системи до рівноваги її ентропія зростає. Ентропію даного стану можна розглядати як міру “недоступності” енергії даного стану для використання (виконання роботи).

Вільна енергія - є пов’язана з максимально можливою роботою, яку може здійснити система:

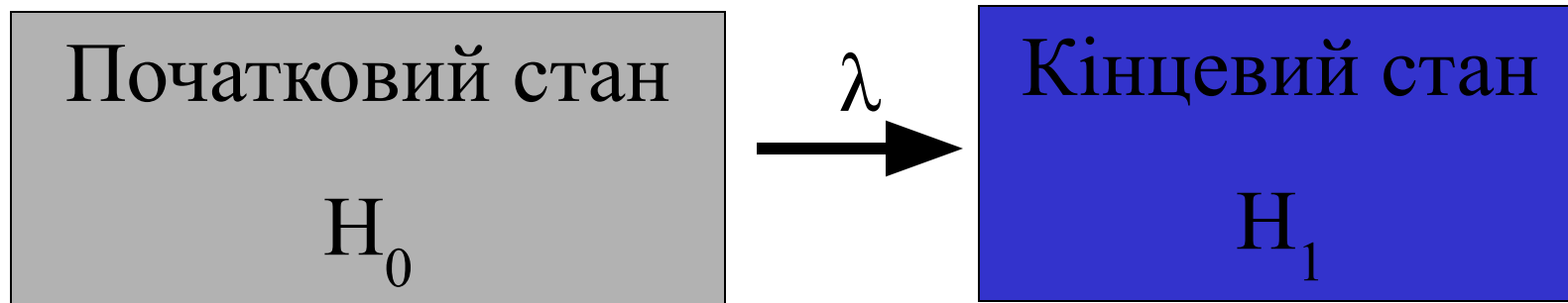
$$A = E - TS$$

Розрахунки *різниць вільних енергій* між кінцевим та початковим станами модельованої системи є одним з найважливіших завдань комп’ютерного моделювання реальних фізичних процесів.

Метод термодинамічного інтегрування в моделюванні

Різниця вільних енергій

$$\Delta A = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{dH}{d\lambda} \right\rangle_\lambda$$

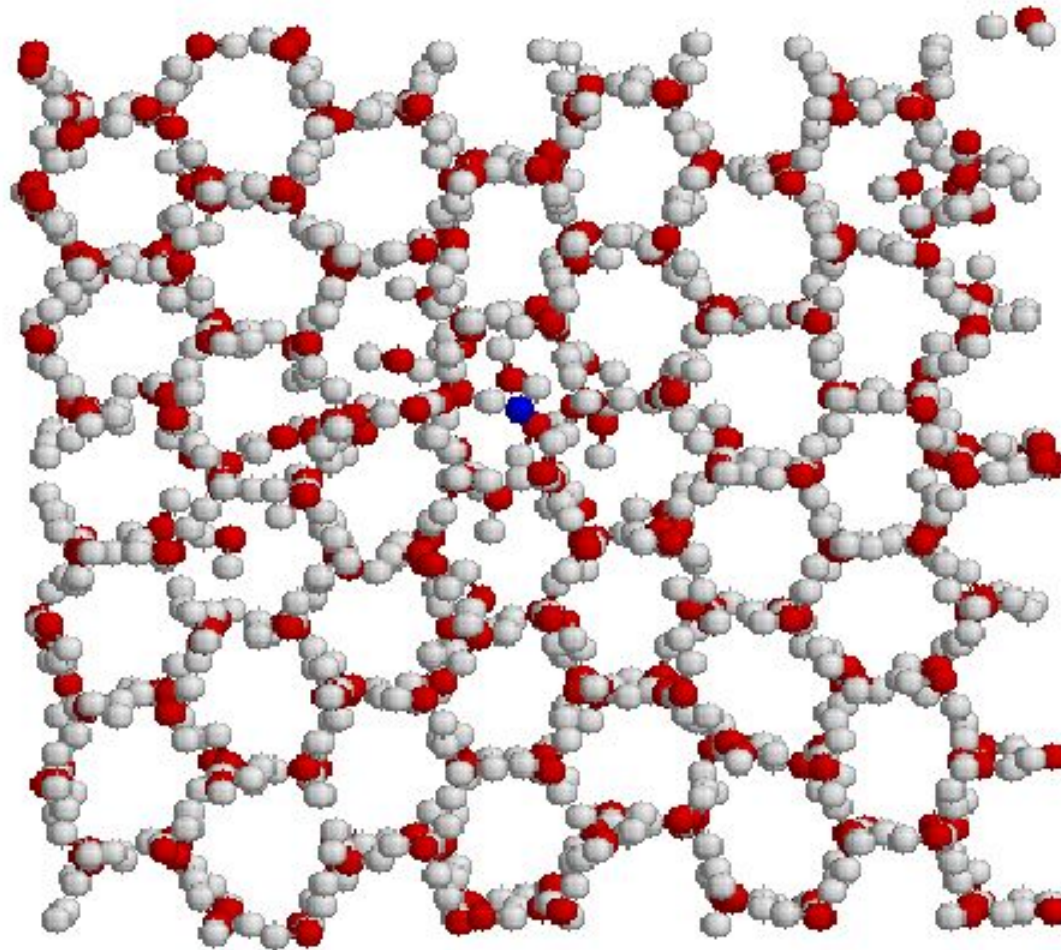


Різні шляхи переходу від початкового до кінцевого стану:

$$H_\lambda = (1-\lambda)^n H_0 + \lambda^n H_1$$

Для SPC/E води: заряд $z \rightarrow \lambda z$, LJ параметр $\epsilon \rightarrow \lambda \epsilon$

Іон Na^+ у льоді моделі SPC/E



Зв'язок між термодинамікою та статистичною механікою

Вільна енергія системи є пов'язана зі *статистичною сумою* Z :

$$A = -k_B T \ln Z$$

$$Z(V, T) \equiv \int e^{-\frac{H(p, q)}{k_B T}} d^{3N} p d^{3N} q$$

Знаючи статистичну суму Z можна отримати всі характеристики системи:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

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

Чисельний розрахунок статистичної суми Z є одним з головних завдань методу Монте-Карло.