

Середньоквадратичні зміщення

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(t=0)]^2 \right\rangle$$

Зв'язок середньоквадратичних зміщень з коефіцієнтом самодифузії

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6t}$$

Зв'язок середньоквадратичних зміщень з автокореляційною функцією швидкостей

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{6k_B T}{m} \int_0^t \psi(\tau)(t - \tau) d\tau$$

Чисельна перевірка: $\frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle \Delta r^2(t) \rangle \approx \psi(t)$

Різницева схема: $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_{t=t_n} \approx \frac{f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1}}{\Delta t^2}$

Розрахунки в'язкості рідини

Компоненти тензора напружень

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = m \sum_{i=1}^N v_i^\alpha(t) v_i^\beta(t) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij}^\alpha(t) F_{ij}^\beta(t)$$

Автокореляційною
функцією напружень

$$\eta(t) = \frac{1}{3Vk_B T} \sum_{\alpha\beta} \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle$$

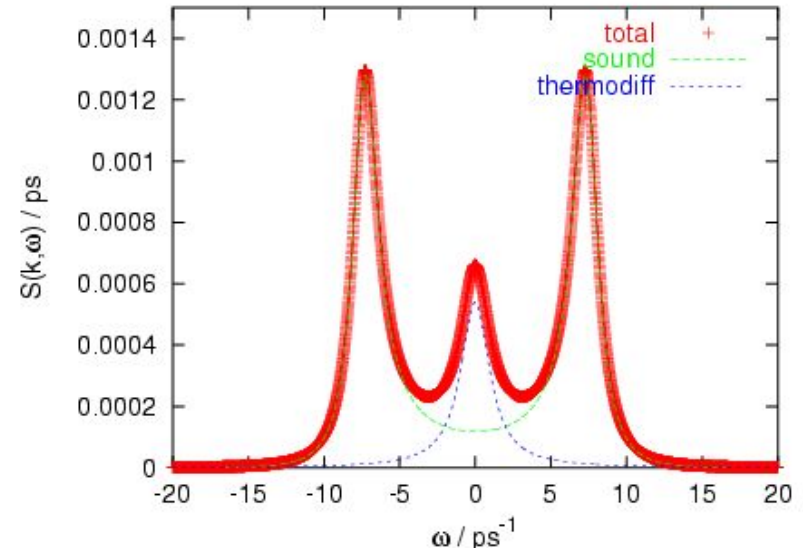
Зсувна в'язкість

$$\eta_s = \int_0^{\infty} \eta(t) dt$$

Динамічний структурний фактор та спектральні функції потоків

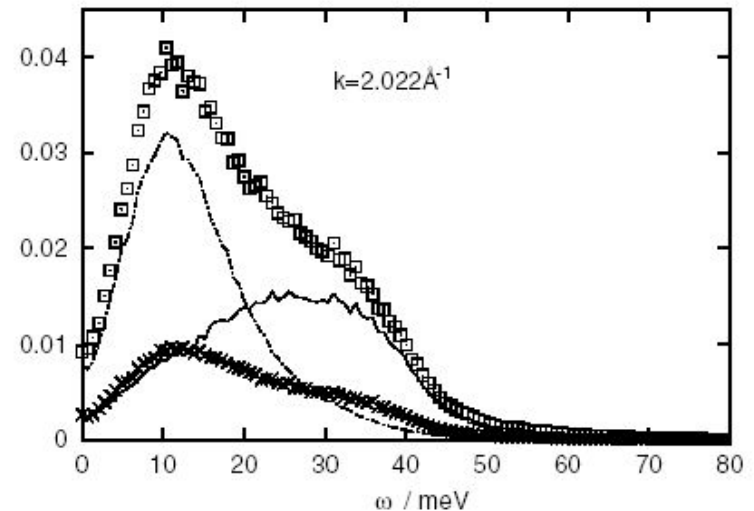
Динамічні структурні фактори

$$S_{nn}(k, \omega) = \int_0^{\infty} F_{nn}(k, t) e^{i\omega t} dt$$



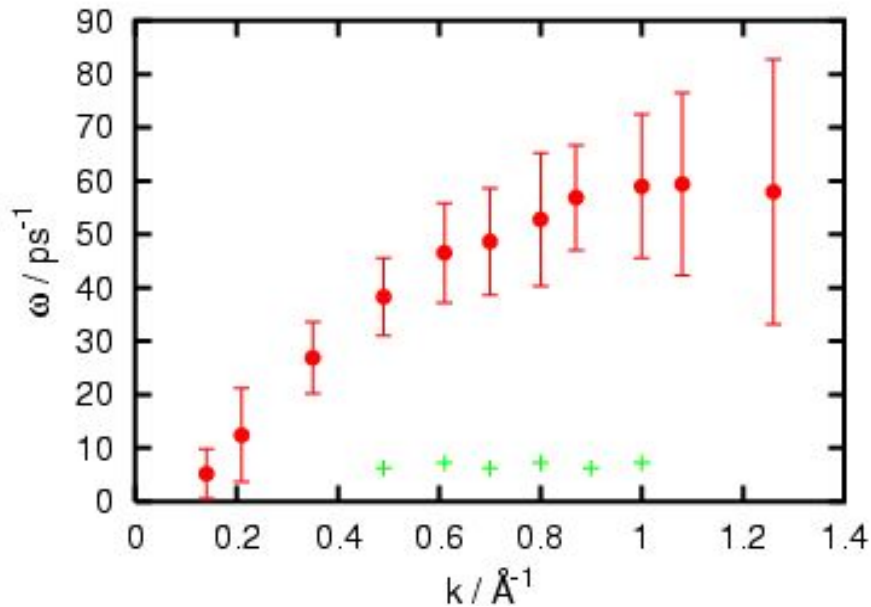
Спектральні функції потоків

$$C_{ab}(k, \omega) = \int_0^{\infty} F_{J_a J_b}(k, t) e^{i\omega t} dt$$



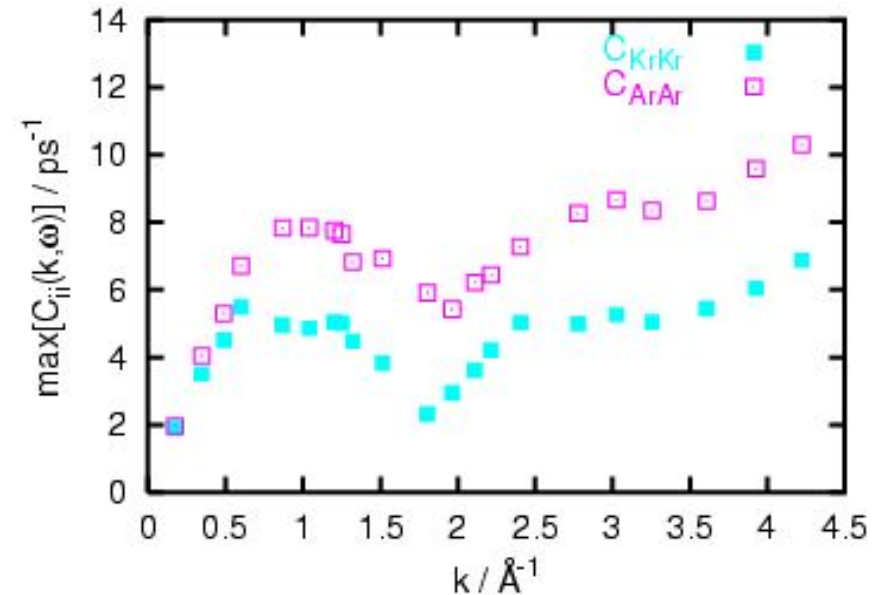
Визначення властивостей поширення звука в середовищі

$$\max S_{ii}(k, \omega) \rightarrow \omega_i(k)$$



Bosse et al (1986) “Швидкий звук” у дво-компонентній рідкій системі Li_4Pb ($R \sim 30$)

$$\max C_{ii}(k, \omega) \rightarrow \omega_i(k)$$



Дисперсійні криві в рідкому KrAr ($R=2.09$), з $C_{ii}(k, \omega)$

Л.11. (NVT) та (NPT) ансамблі в молекулярній динаміці

- Мікроканонічний ансамбль (NVE): для досягнення робочої температури необхідно перескальовувати швидкості частинок
- Канонічний ансамбль (NVT): температура встановлюється взаємодією з термостатом, який змушує частинки мати середню кінетичну енергію таку, що відповідає бажаній температурі

Термостати: Андерсена (1980) та Нозе (1984)

Термостат Андерсена: вважається, що кожна частинка з певною ймовірністю взаємодіє з середовищем (термостатом) внаслідок чого швидкість частинки може помінятися на таку, що підкоряється розподілу Максвелла-Больцмана при заданій температурі.

(NVT) ансамбль з термостатом Андерсена

Ймовірність, що частинка буде мати стохастичне зіткнення з термостатом у часовому кроці Δt є $\nu \Delta t$, де ν є випадковим числом.

Якщо частинка була вибрана для зіткнення, то її швидкість вибирається випадковим чином з розподілу Максвелла-Больцмана при заданій температурі.

Алгоритм:

1. Знаходяться значення нових координат та швидкостей для всіх частинок
2. В циклі по частинках генератор випадкових чисел з ймовірністю ν вибирає певні частинки – всього N^*
3. Для цих N^* частинок визначаються нові швидкості випадковим чином з розподілу Максвелла-Больцмана

(NVT) ансамбль с термостатом Андерсена

Алгоритм:

```
TEMP=0.0
DO I=1,N
  X(I)=...          стандартный алгоритм
  VX(I)=...
  TEMP=TEMP+VX(I)**2
ENDDO
TEMP=TEMP/(S*N)
SIG=SQRT(TEMP)
DO I=1,N
  IF(RANF().LT.NU*DT) THEN
    VX(I)=GAUSS(SIG)
  ENDIF
ENDDO
```

(NVT) ансамбль у формулюванні Нозе

Недолік термостату Андерсена – стохастичність швидкостей, втрата детерміністичності методу молекулярної динаміки.

Нозе запропонував розглядати традиційні рівняння руху N частинок, додавши до системи ще одне рівняння руху для термостату. Термостат має свою ефективну координату та швидкість.

Лагранжیان системи:

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{v}_i^2 - U(r) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - g \ln s$$

Рівняння руху:

$$p_i \equiv \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{v}_i} = m_i s^2 \dot{v}_i \quad p_s \equiv \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}$$

(NVT) ансамбль з термостатом Нозе-Гувера

Гувер запропонував деяку модифікацію рівнянь руху:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(r)}{\partial r_i} - \xi p_i \quad m \dot{r}_i = p_i$$

$$\dot{\xi} \equiv \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - K(T) \right) / Q \quad \dot{s} \equiv s \xi$$

$K(T)$ – кінетична енергія системи, що відповідає заданій температурі

Алгоритм – стандартний Верле лише для N частинок + 1 термостат

Ланцюжок термостатів Нозе-Гувера

Термостат Нозе-Гувера не забезпечує канонічного розподілу у фазовому просторі $6N$ змінних. Для створення канонічного розподілу у фазовому просторі було запропоновано використовувати ланцюжок з M термостатів

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial r_i} - \xi_1 p_i \qquad m \dot{r}_i = p_i$$

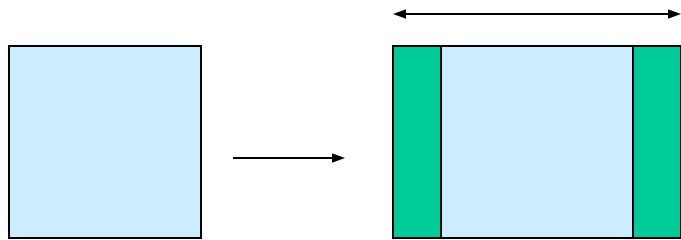
$$\dot{\xi}_1 \equiv \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - K(T) \right) / Q_1 - \xi_1 \xi_2 \qquad \dot{s}_j \equiv s_j \xi_j$$

$$\dot{\xi}_j \equiv (Q_{j-1} \xi_{j-1}^2 - K(T)) / Q_j - \xi_j \xi_{j+1}$$

$$\dot{\xi}_M \equiv (Q_{M-1} \xi_{M-1}^2 - K(T)) / Q_M$$

(NPT) ансамбль з баростатом та термостатом

Паррінелло та Рахман запропонували зробити об'єм МД комірки змінним для того, щоб у симуляціях підтримувати постійний тиск системи.

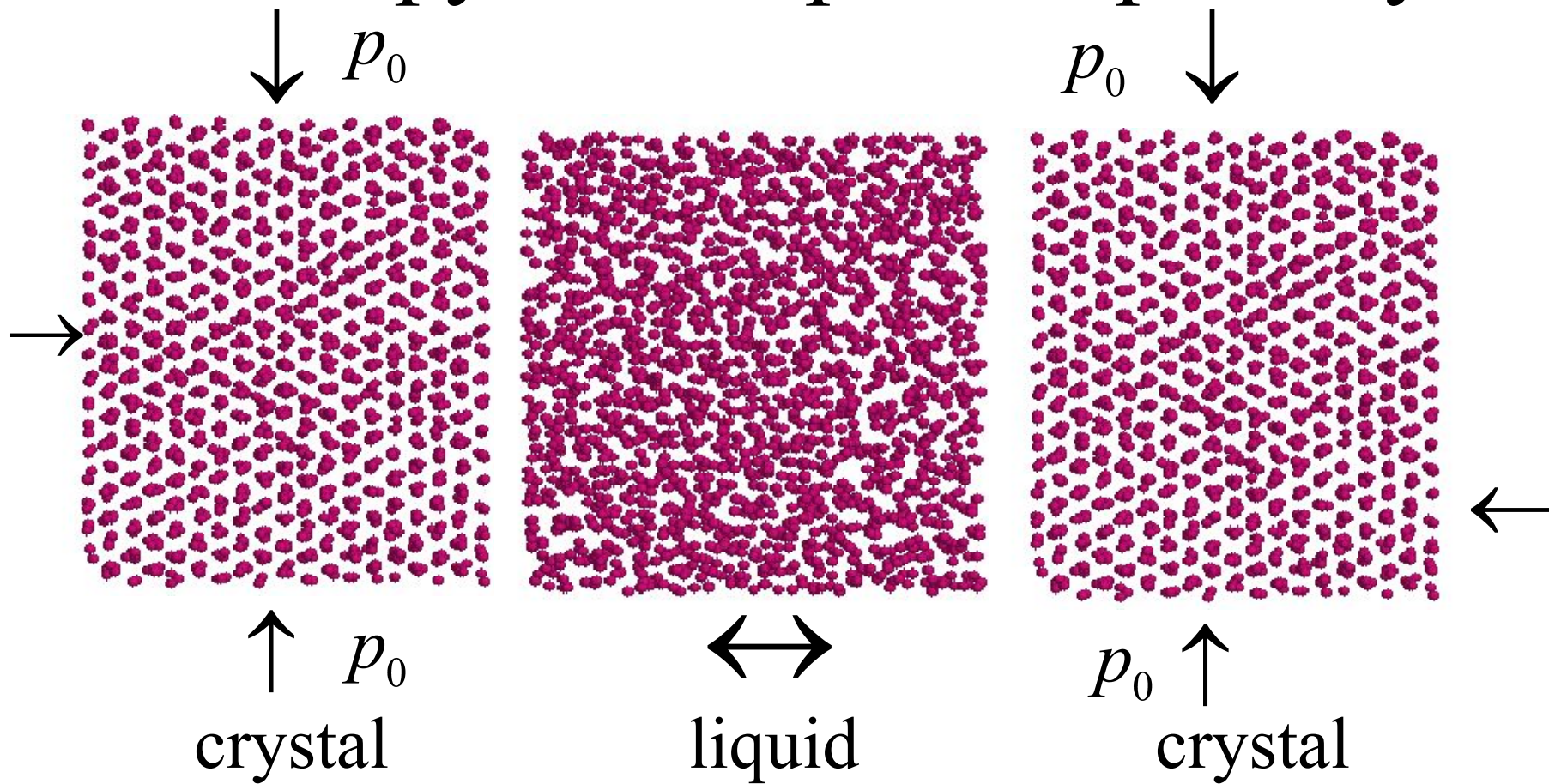


Збільшення об'єму по осі X для зменшення миттєвого значення компонент тензору тиску P_{xx}

Алгоритм:

1. Знаходяться значення нових координат та швидкостей для всіх частинок
2. Озраховується миттєве значення всіх компонент тензору тиску – в залежності від різниці з заданим тиском об'єм або збільшується або зменшується
3. Для всіх N частинок перенормовуються компоненти координат у відповідних пропорціях L_{new}/L_{old}

Використання (NPT) ансамблю для генерування границі розділу

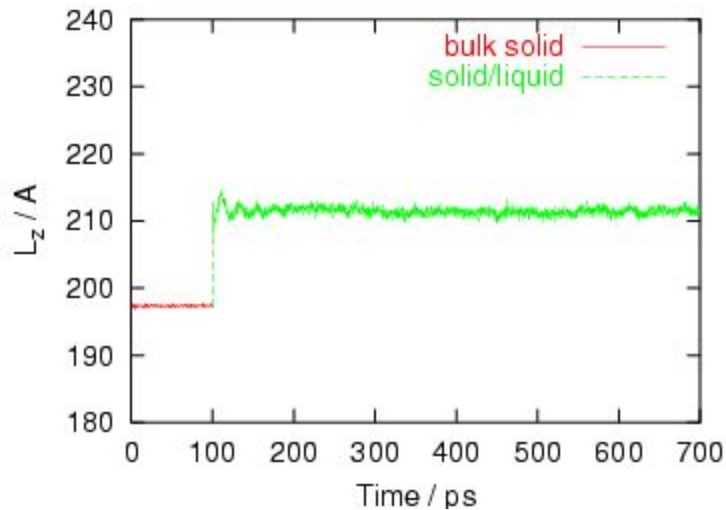


- (NVT) ensemble
- (NPT) ensemble

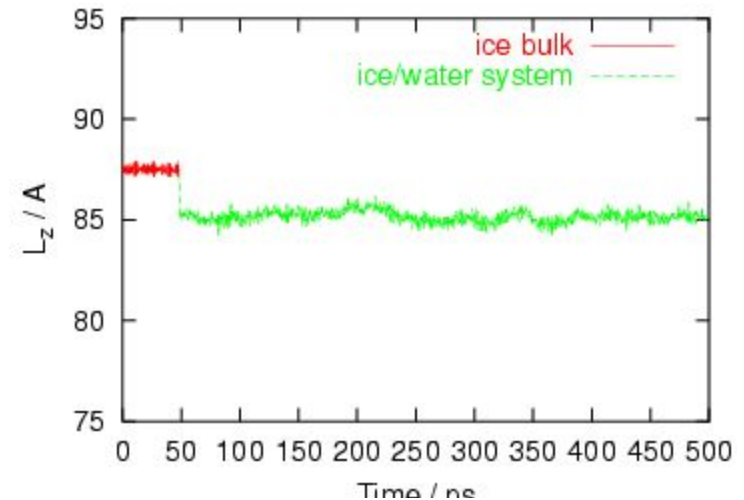
potential problem $V_{\text{sol}}/V_{\text{liq}} ?$
 potential problem $\langle P_n \rangle = \langle P_t \rangle$

Ансамбль ($NP_n TA$) для дослідження границь розділу

**Lennard-Jones two-phase
coexistence at 83K and
zero pressure**

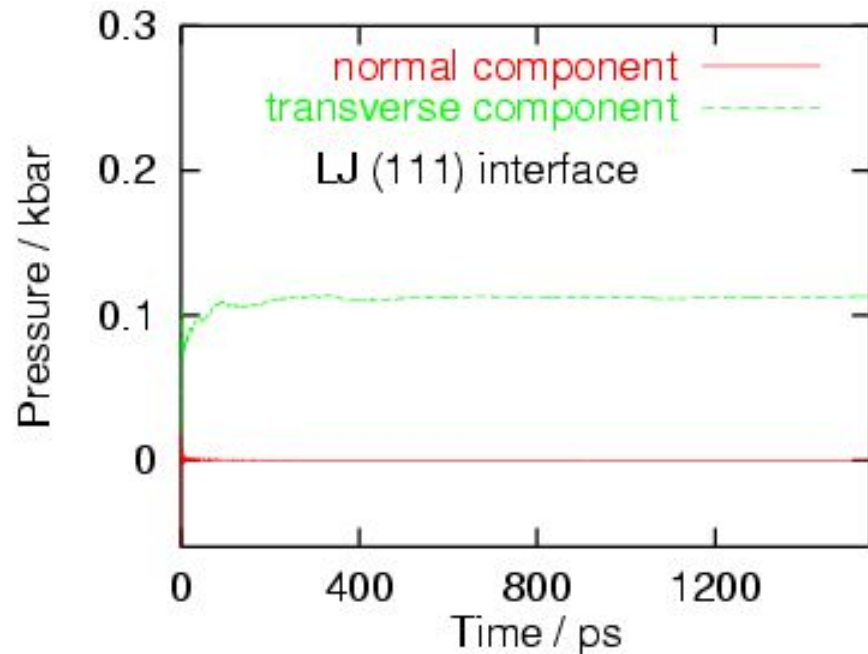


**Ice/water interface at 230K and
1 bar pressure**

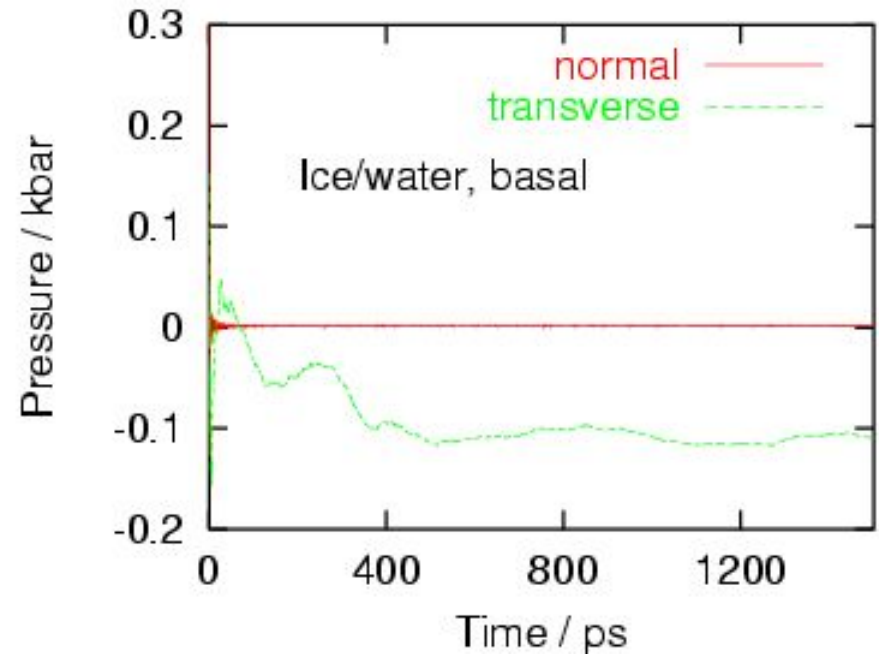


**Флуктуації L_z сторони МД комірки у ($NP_n TA$) симуляціях
об'ємів твердих тіл та границь розділу рідина-кристал**

Надлишкове напруження для границь розділу рідина-кристал у (NP_n TA) ансамблі



$$\sigma < 0$$



$$\sigma > 0$$