

Prirodoslovno - matematički fakultet
Sveučilište u Splitu

Dinamika atoma u plinovima i tekućinama

DOC. DR. SC. BERNARDA LOVRINČEVIĆ

srpanj, 2021.

Sadržaj

Predgovor	1
1 Uvod	3
1.1 Tekućine i plinovi	3
1.2 Međučestične sile i potencijali	4
1.2.1 Atomi i molekularni sustavi	5
1.2.2 Molekularni sustavi	7
2 Statistička mehanika	13
2.1 Statistički opis fizikalnog sustava	13
2.2 Usrednjenje po vremenu i po ansamblu	15
2.3 Kanonski ansambl	18
2.4 Izotermno-izobarni ansambl	23
2.5 Velekanonski ansambl	24
2.6 Gustoće čestica i distribucijske funkcije	25
2.7 Vremenske korelacijske funkcije	30
2.8 Transportni koeficijenti	36
2.8.1 Generalizirane Einsteinove jednačbe	36
2.8.2 Green-Kubo jednačbe	38
2.8.3 Brownovo gibanje i generalizirana Langevinova jednačba	41
3 Računalne simulacije	45
3.1 Periodični rubni uvjeti	46
3.2 Izračun potencijalne energije u simulaciji	48
3.3 Metode konačnih razlika	49
3.3.1 Lyapunova nestabilnost	52
3.4 Dinamika molekularnih sustava	53
3.5 Monte Carlo simulacije	55
3.5.1 Teorija Markovljevog procesa	56
4 Posebne metode u računalnim simulacijama	59
4.1 Ewaldova sumacija	59
4.1.1 Fourierov dio Ewald sumacije	61

4.1.2	Suma u realnom prostoru	64
4.1.3	Određivanje točnosti i računalne učinkovitosti Ewaldove sumacije	65
4.1.4	Ewaldove metode na mreži	67
4.2	Termostati i barostati u MD simulaciji	67
4.2.1	Termostati	68
4.2.2	Barostati	72
4.3	Izračun slobodne energije	73
4.3.1	Termodinamička integracija	74
5	Dodatak: MD simulacije u paketu GROMACS	77
5.1	Primjer 1: Protein u vodi	77
5.1.1	Postavljanje sustava - topologija	78
5.1.2	Postavljanje sustava - stvaranje kutije i dodavanje otapala	82
5.1.3	Postavljanje sustava - dodavanje iona	82
5.1.4	Minimizacija energije	83
5.1.5	Ekvilibracija	84
5.1.6	Produkcija	85
5.1.7	Analiza rezultata	85
5.2	Primjer 2: Simulacija vode pri atmosferskim uvjetima	87
5.2.1	Priprema simulacijske kutije	87
5.2.2	Minimizacija energije	88
5.2.3	Ekvilibracija	88
5.2.4	Produkcija	89
5.2.5	Analiza rezultata	89
	Literatura	90

Predgovor

Ova skripta je u prvom redu namjenjena studentima diplomskog studija Računarska fizika na kolegiju "Dinamika atoma u plinovima i tekućinama", ali je mogu koristiti i studenti drugih studija. Njezin osnovni cilj je povezati znanje iz statističke mehanike sa računalnim simulacijama. Čitatelja se upoznaje s mogućnostima računalnih simulacija, no diskutiraju se samo odabrane fizikalne veličine (naravno, zbog vremenske ograničenosti kolegija, ne možemo pokazati sve). Moja namjera nije bila napisati udžbenik računalnih simulacija (kojih ima uistinu mnogo i to jako kvalitetnih, a neki su navedeni u Literaturi) pa stoga ne ulazimo u sve računalne procedure, nego samo neke. U 5. poglavlju (Dodatku) navode se dva konkretna primjera upotrebe odabranog simulacijskog paketa, kako bi studenti stekli dojam o tome kako izgleda računalna simulacija u praksi. Skriptu prate i podatci koji se rješavaju na računalu, a sastoje se od pokretanja računalnih kodova (autori su M. P. Allen i D. J. Tildesley) i analize fizikalnih sustava (npr. Lennard-Jones fluida). Zahvaljujem doc. dr. sc. Martini Požar na kreativnim sugestijama i diskusiji.

1

Uvod

“Truth is ever to be found in simplicity, and not in the multiplicity and confusion of things.”

– Isaac Newton

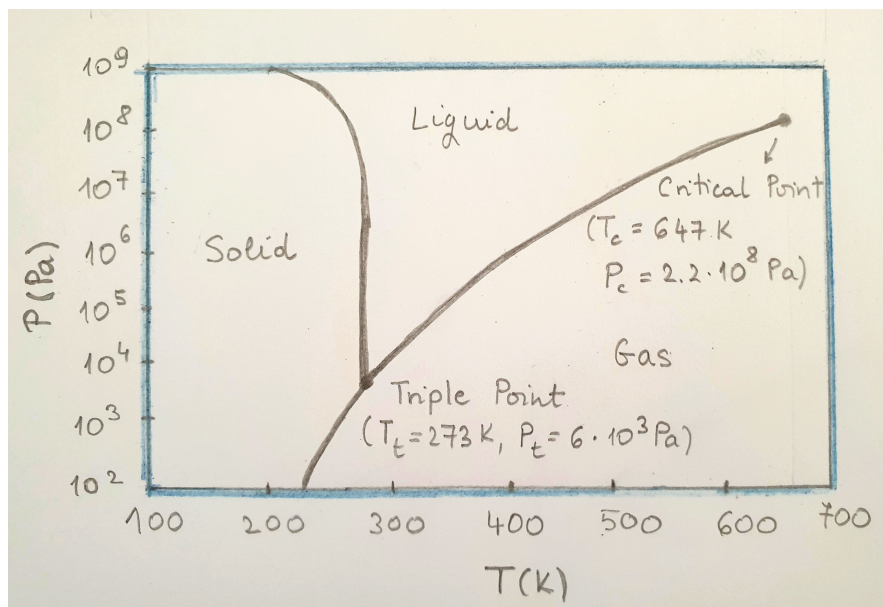
1.1 Tekućine i plinovi

Tvari u prirodi zauzimaju jedno od tri agregatna stanja: kruto, tekuće ili plinovito. Često se kao četvrto agregatno stanje spominje i plazma, iako se zapravo radi o plinu u pobuđenom stanju. Sve tvari su građene od mikroskopskih čestica - atoma, no njihov raspored i dinamika su vrlo različiti, ovisno o agregatnom stanju. U plinovitom stanju atomi su međusobno jako udaljeni, u tekućem stanju su blizu, no nisu pravilno raspoređeni, dok su u krutom stanju pravilno i gusto pakirani [1]. Ako pogledamo gibanje atoma, u plinu se oni mogu gibati slobodno (slobodna translacija, vibracija i rotacija), dok je u tekućini to gibanje ograničeno. U krutini je dozvoljeno vrlo malo gibanja te atomi uglavnom vibriraju na svojim položajima.

Tlak P , gustoća ρ i temperatura T u određenom agregatnom stanju povezani su preko jednadžbe stanja $f(P, \rho, T) = 0$. Na Slici 1.1 prikazan je fazni dijagram u ravnini (p, T) za vodu. Tri agregatna stanja omeđena su tzv. krivuljama koegzistencije, koje povezuju vrijednosti (p, T) u kojima dva stanja mogu koegzistirati. Ističu se dvije točke: *trojna točka* - u kojoj istodobno postoje sva tri stanja i *kritična točka* - u kojoj završava krivulja koegzistencija između tekućine i plina.

Razmotrimo sada što se događa s vodenom parom kada snizimo temperaturu. U plinovitom stanju, voda ima veću kinetičku energiju nego potencijalnu pa se molekule vode rasporede u velikom volumenu prostora. Gustoća je uniformna te postoji jednaka vjerojatnost za pronalazak molekule u bilo kojem dijelu prostora. Snižanjem temperature, smanjuje se brzina molekula, odnosno kinetička energija.

Potencijalna energije postaje energetski dominantna, što znači da sile među molekulama određuju njihovo ponašanje. U vodi se javlja tzv. *vodikova veza* kao posljedica privlačenja atoma vodika i elektronegativnog atoma kisika susjedne molekule. Privlačne sile uzrokuju porast gustoće te u konačnici prelazak u tekuće stanje. Općenito, međumolekularna sila se sastoji od kratko-dosežnog odbojnog dijela koji nastaje kao rezultat odbijanja elektrona u vanjskim ljuskama atoma te dugo-dosežnih privlačnih sila koje nastaju zbog stvaranja induciranih dipola (u kemiji poznate pod nazivom *Londonove disperzivne sile*). Također, za razliku od plina, u tekućini postoji mnogo veća *korelacija* između položaja susjednih atoma. Ako je jedan atom smješten u točki A, onda postoji velika vjerojatnost da nađemo susjedni atom u točki B na udaljenosti od otprilike jednog atomskog dijametara. Budući da sniženjem temperature rastu korelacije među atomima, prelaskom u kruto agregatno stanje ostvaren je maksimalan mogući red među atomima.



Slika 1.1: Fazni dijagram vode

1.2 Međučestične sile i potencijali

Mikrostanje nekog sustava može se definirati preko položaja i količina gibanja svih čestica (atoma ili molekula) u tom sustavu. Pretpostavimo da imamo makroskopski sustav (tekućinu ili plin) od ukupno N identičnih čestica mase m smještenih unutar zatvorenog volumena V . Svako mikrostanje sustava u cijelosti je opisano pomoću $3N$ vektora položaja $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ i $3N$ vektora količine gibanja $\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ te predstavlja jednu točku u

prostoru dimenzije $6N$ kojeg nazivamo *fazni prostor*. Tada hamiltonijan $\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ tog sustava možemo napisati kao

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + U_N(\mathbf{r}^N), \quad (1.1)$$

gdje je $U_N(\mathbf{r}^N)$ potencijalna energija koja uključuje sve interakcije među atomima, a $K_N(\mathbf{p}^N)$ je kinetička energija definirana kao

$$K_N(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (1.2)$$

Vremenska evolucija nekog mikrostanja u faznom prostoru može se dobiti preko Hamiltonovih jednadžbi tj. jednadžbi gibanja:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (1.3)$$

Ako su nam poznati početni položaji i brzine svih atoma te sile među njima, odnosno potencijalna energija $U_N(\mathbf{r}^N)$, onda možemo riješiti jednadžbe gibanja 1.3 u svakom trenutku vremena.

1.2.1 Atomi sustavi

Razmotrimo jednostavan sustav od ukupno N atoma. Potencijalna energija sustava može se općenito zapisati kao suma članova koji sadrže položaje pojedinih atoma, atomske parove, triplete, itd. [2]:

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.4)$$

Prvi član u 1.4 $U_1(\mathbf{r}_i)$ predstavlja utjecaj vanjskog polja, npr. zidova posude na sustav, član $U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ obuhvaća interakciju između parova atoma, član $U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ obuhvaća interakciju unutar tripleta atoma, itd. Najvažniji doprinos potječe od člana U_2 koji u stvari ovisi samo o udaljenosti r među atomima, $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, pa možemo pisati $V_2(r_{ij})$. Doprinosi člana U_4 članova višeg reda su mali u usporedbi s U_2 i U_3 pa se mogu zanemariti. U računalnim simulacijama se rijetko eksplicitno računa član U_3 jer je to vremenski zahtjevno, a umjesto 1.4 koristi se aproksimacija:

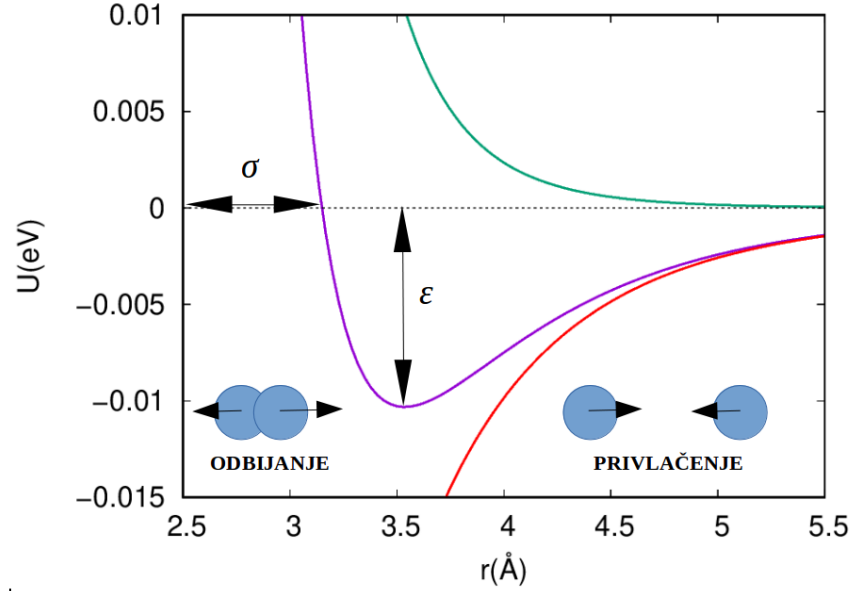
$$U_N \approx \sum_{i=1}^N U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2^{eff}(r_{ij}), \quad (1.5)$$

gdje je $U_2^{eff}(r_{ij})$ tzv. efektivni dvoatomni potencijal koji sadrži u sebi korekciju zbog višestrukih doprinosa.

U praksi se za potencijal U_N iz aproksimacije 1.5 empirijski pronade model funkcije, ovisne isključivo o udaljenosti među atomima, koji dobro opisuje interakcije u sustavu. Primjerice, svojstva tekućeg argona dobro reproducira tzv. Lennard-Jones model potencijala oblika:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (1.6)$$

gdje su ϵ i σ Lennard-Jones parametri, od kojih ϵ definira dubinu minimuma Lennard-Jones potencijala (vidi Sliku 1.2), a σ predstavlja atomski dijametar.



Slika 1.2: Lennard-Jones potencijal $U_{LJ}(r)$ (ljubičasta boja), odbojni dio potencijala $4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}$ (zeleni dio), privlačni dio $-4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$ potencijala (crveni dio).

Kao što je definirano u Jedn. 1.6, $U_{LJ}(r)$ ima kratkodosežni odbojni član oblika $(1/r)^{12}$ koji spriječava preklapanje dvaju atoma na udaljenosti $r < \sigma$ te dugodosežni privlačni dio oblika $(1/r)^6$ koji modelira djelovanje elektrostatskih privlačnih sila. Osim Lennard-Jones potencijala, postoje i drugi, iako ponešto idealizirani, tipovi potencijala koji mogu dobro opisati svojstva nekih tekućina i plinova.

Potencijal krute sfere (*eng. hard-sphere potential*) je definiran kao:

$$U_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases}. \quad (1.7)$$

Potencijal kvadratne jame (*eng. square-well potential*) je definiran kao:

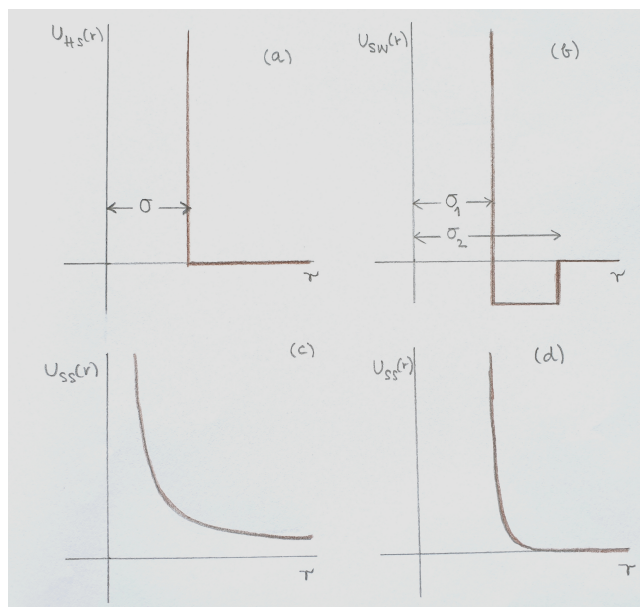
$$U_{SW}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ -\varepsilon, & \sigma_1 < r \leq \sigma_2 \\ 0, & r \geq \sigma_2 \end{cases} \quad (1.8)$$

Postoji i tzv. potencijal meke sfere (*eng. soft-sphere*) koji sadržava samo odbojni dio potencijala i ima oblik:

$$U_{SS}(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\nu = ar^{-\nu}, \quad (1.9)$$

gdje je ν parametar (obično cjelobrojni) koji određuje koliko je “strm” odbojni potencijal.

Ovi potencijali su prikazani na Slici 1.3

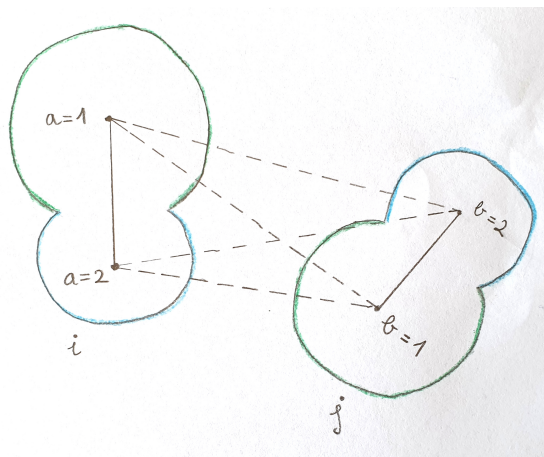


Slika 1.3: Različiti tipovi potencijala: (a) potencijal krute sfere, (b) potencijal kvadratne jame, (c) potencijal meke sfere, $\nu=1$, (d) potencijal meke sfere, $\nu=12$

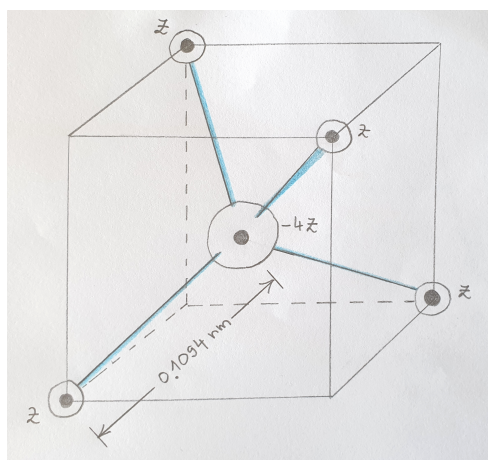
1.2.2 Molekularni sustavi

Za sustave građene od molekula također vrijedi klasična aproksimacija u kojoj se ne uzima u obzir elektronska struktura atoma, nego se umjesto toga koriste fiksni tzv. parcijalni naboji. Duljine veza i veličine kuteva u molekuli su unaprijed zadani i mogu se malo mijenjati, ovisno o fleksibilnosti molekule.

Najčešće se molekula prikazuje preko svojih sastavnih dijelova, tj. atoma ili atomskih skupina. Na Slici 1.4 su prikazane dvije dvoatomne molekule čija je ukupna interakcija jednaka sumi interakcija parova atoma.



Slika 1.4: Skica ukupne interakcije dviju dvoatomnih molekula i i j prikazana preko interakcije parova atoma a i b



Slika 1.5: Model molekule metana CH_4 . Atom ugljika C nalazi se u centru i ima naboj $-4z$, dok su na preostala četiri položaja atomi vodika H, svaki naboja z . U ovom slučaju, $z=0.143 C$

Na Slici 1.5 prikazana je geometrija molekule metana i vrijednosti parcijalnih naboja. To su zapravo fiktivni naboji raspoređeni u molekuli na način da reproduciraju multipolnu ekspanziju elektrostatskih interakcija te molekule. Naravno, suma svih parcijalnih naboja mora iščezavati kako bi molekula u cjelini bila neutralna. Zbrajajući Lennard-Jones i Coulombove

doprinosu, dobijemo općeniti izraz za međumolekularnu potencijalnu energiju:

$$\begin{aligned}
 U_{intermolecular} &= U_{LJ} + U_C \\
 &= \sum_i \sum_j 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_i \sum_j \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Razmotrimo sada unutarmolekularne modele potencijala, u koje spadaju redom [3]:

- modeli veze,
- modeli kuta,
- torzioni modeli.

Model veze opisuje “rastezanje” veze r između dva atoma u molekuli. Najčešće je to harmonijski potencijal oblika:

$$U_{Bond}(r) = k (r - r_0)^2, \tag{1.11}$$

gdje je k konstanta elastičnosti veze, a r_0 je ravnotežna duljina veze. Postoji i Morseov potencijal, koji ima oblik:

$$U_{Morse}(r) = D_e (1 - \exp(-\beta(r - r_0)))^2, \tag{1.12}$$

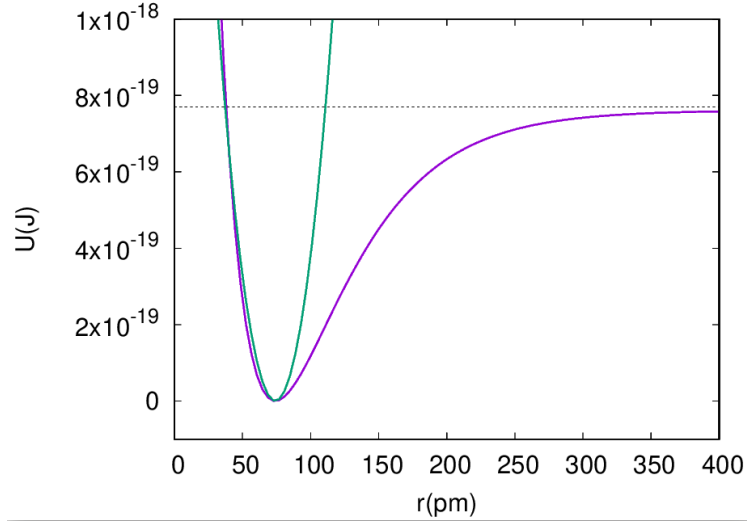
gdje je D_e energija vezanja, tj. minimum potencijalne energije, β je konstanta koja kontrolira širinu tog minimuma, a r_0 je ravnotežna duljina veze. Morseov potencijal bolje opisuje krivulju potencijalne energije između dva vezana atoma od jednostavnog harmonijskog potencijala, no ovisi o 3 različita parametra pa je numerički zahtjevniji. Na Slici 1.6 prikazana je usporedba Morseovog potencijala i jednostavnog harmonijskog potencijala.

Za opis vibracije unutarmolekularnog kuta θ kojeg definiraju položaji triju atoma također se koristi harmonijski potencijal:

$$U_{Angle}(\theta) = k (\theta - \theta_0)^2, \tag{1.13}$$

gdje je k konstanta elastičnosti kuta, a θ_0 je ravnotežni kut.

U višeatomnim molekulama postoje i kut ϕ_{1234} definiran položajima 4 atoma, od kojih dva središnja atoma, 2 i 3, leže na centralnoj osi koja je sjecište ravnine opisane između trojke atoma 1, 2 i 3 i trojke 2, 3 i 4. Taj kut se naziva torzioni kut, a torziona rotacija je rotacija veza 1-2 i 3-4 oko



Slika 1.6: Usporedba Morseovog potencijala (ljubičasta boja) i jednostavnog harmonijskog potencijala (zeleno boja) za molekulu H_2 . Iscrtna linija označava dubinu minimuma, D_e .

centralne osi 2-3. Doprinos torzije unutarmolekularnoj energiji opisan je preko Fourierovog reda:

$$U_{Torsion}(\phi) = \sum_{m=0}^N k_m (1 + \cos(m\phi - \gamma_m)), \quad (1.14)$$

gdje su k_m konstante, m je multiplicitet, a γ_m je fazni faktor. Multiplicitet m odgovara broju energijskih minimuma pri rotaciji od 360° .

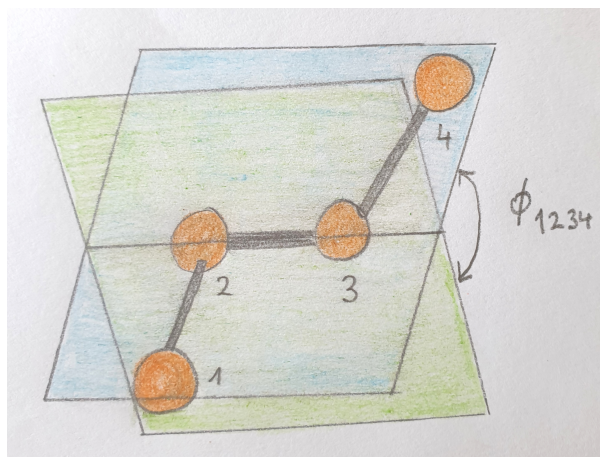
Na Slici 1.7 nalazi se primjer jednostavne lančane molekule s naznačenim torzionim kutem ϕ_{1234} . Dakle, ukupna unutarmolekularna energija je suma pojedinih članova:

$$\begin{aligned} U_{intramolecular} &= U_{Bond} + U_{Angle} + U_{Torsion} = \\ &= \sum_{bonds} k_{ij}^r (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{angles} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{torsion} \sum_m k_{ijkl}^{\phi,m} (1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \gamma_m)) \end{aligned} \quad (1.15)$$

U Jedn. 1.15 i, j, k i l predstavljaju indekse atoma u molekuli.

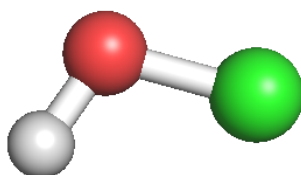
U konačnici, ukupna molekularna potencijalna energija dobije se zbrajanjem dvaju komponenti:

$$U_N(\mathbf{r}^N) = U_{intermolecular} + U_{intramolecular}. \quad (1.16)$$



Slika 1.7: Prikaz jednostavne četveroatomne molekule s naznačenim torzionim kutem ϕ_{1234}

U Tablicama 1.1 i 1.2 prikazani su gemoetrijski parametri molekule alkohola i parametri potencijalne energije OPLS modela [4] metanola, redom. Na Slici 1.8 prikazana je geometrija molekule alkohola metanola.



Slika 1.8: Model molekule metanola. Bijela sfera je za H atom, crvena za O atom, a atomska skupina CH_3 je obojena u zeleno.

Tablica 1.1: Geometrijski parametri molekule alkohola

duljina veze, nm		veličina kuta, °	
O-H	0.0945	COH	108.5
C-O	0.1430	CCO	108
C-C	0.1530	CCC	112

Tablica 1.2: Parametri OPLS[4] modela potencijalne energije za molekulu metanola

atom ili skupina	q	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(kcal/mol)$
O	-0.700	0.307	0.71128
H	0.435	0.00	0.00
CH ₃	0.265	0.3775	0.866088

2

Statistička mehanika

“Bring forward what is true. Write it so that it is clear. Defend it to your last breath.”

– Ludwig Boltzmann

2.1 Statistički opis fizikalnog sustava

U ovom poglavlju ćemo se većim dijelom referirati na poznati udžbenik *"Theory of simple liquids"*, autora J.-P. Hansena i I. R. McDonalda [5]. Statistička mehanika je grana moderne fizike koja uspostavlja vezu između termodinamičkih veličina (tlak, temperatura, entalpija, itd.) i mikroskopskih parametara. Glavna ideja počiva na tome da se određena makroskopska veličina može izračunati usrednjenjem po trajektoriji u faznom prostoru (Boltzmannova metoda) ili usrednjenjem po tzv. *ansamblima* (Gibbsova metoda).

Ansambl je proizvoljno velik skup imaginarnih sustava (mikrostanja), u kojem je svaki član kopija stvarnog fizikalnog sustava (makrostanja) te ga karakteriziraju isti makroskopski parametri. Članovi ansambla se međusobno razlikuju u koordinatama i količinama gibanja čestica.

Primjer makrostanja je balon ispunjen plinom određenog volumena, broja molekula i temperature. Molekule plina imaju na raspolaganju ogroman broj konfiguracija u kojima se mogu nalaziti, a sve one vode do istih vrijednosti volumena i temperature. Na Slici 2.1 prikazana je skica makrostanja i ansambla. U kojoj se konfiguraciji molekule plina zaista nalaze? To ne možemo znati, no možemo pretpostaviti raspodjelu vjerojatnosti za pojavu nekog mikrostanja.

Ta je raspodjela zadana preko funkcije gustoće vjerojatnosti u faznom prostoru, $f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$, a veličina $f^{[N]}d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ predstavlja vjerojatnost da se fizikalni sustav u trenutku t nalazi u mikrostanju koje karakterizira točka u faznom prostoru smještena u infinitezimalnom, $6N$ -dimenzionalnom



Slika 2.1: Grafički prikaz makroskopskog sustava i ansambla

elementu volumena $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. Činjenica da se fizikalni sustav u svakom trenutku t mora nalaziti u nekom od mikrostanja ansambla opisana je matematičkim izrazom:

$$\iint f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1. \quad (2.1)$$

Ukoliko je poznata funkcija gustoće vjerojatnosti $f^{[N]}$, moguće je izračunati prosječne vrijednosti svih veličina koje su funkcije koordinata i količina gibanja. Vremenska evolucija gustoće vjerojatnosti $f^{[N]}$ u faznom prostoru opisana je preko Liouvilleove jednadžbe definirane na način:

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) = 0. \quad (2.2)$$

Jedn. 2.2 može se napisati i kao:

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} = \left\{ \mathcal{H}, f^{[N]} \right\}, \quad (2.3)$$

gdje je $\{A, B\}$ Poissonova zagrada:

$$\{A, B\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i} \right). \quad (2.4)$$

Također se može uvesti i Liouvilleov operator, $\mathcal{L} \equiv i\{\mathcal{H}, \}$, tako da jednadžba 2.4 postaje:

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{[N]}, \quad (2.5)$$

čije je rješenje zadano s

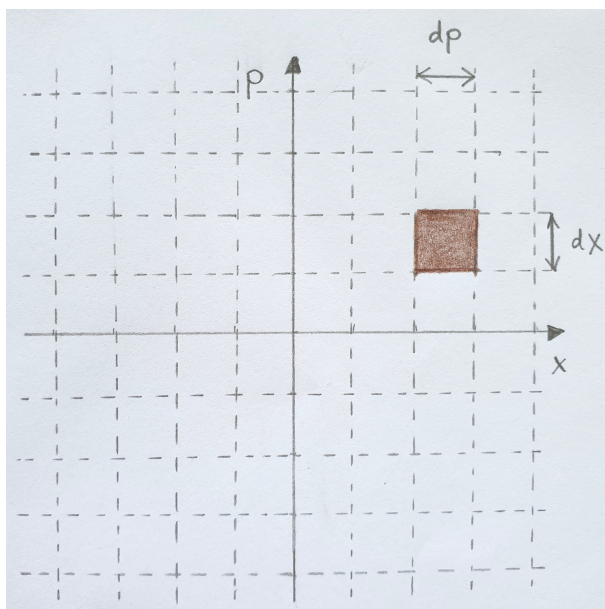
$$f^{[N]}(t) = e^{-i\mathcal{L}t} f^{[N]}(0), \quad (2.6)$$

gdje je $f^{[N]}(0)$ početna gustoća vjerojatnosti.

Najjednostavniji zapis Liouvilleove jednadžbe zadan je preko potpune vremenske derivacije:

$$\frac{df^{[N]}}{dt} = 0. \quad (2.7)$$

Na ovaj način je formuliran Liouvilleov teorem, prema kojem je gustoća vjerojatnosti neovisna o vremenu. To također znači da je volumen faznog prostora $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ konstantan, odnosno da uvijek sadržava isti broj točaka faznog prostora.



Slika 2.2: Prikaz faznog prostora u 2D

2.2 Usrednjenje po vremenu i po ansamblu

Odredene termodinamičke veličine, poput tlaka i unutarnje energije, mogu se zapisati kao srednje vrijednosti funkcija koordinata i količina gibanja. Takve vrijednosti nazivamo mehaničkim. U stanju termalne ravnoteže, srednje vrijednosti mehaničkih veličina se ne mijenjaju u vremenu. S druge strane, tzv. termičke veličine, poput entropije i slobodne energije, ne mogu se iskazati na takav način.

Razmatramo sustav sastavljen od N identičnih, sfernih čestica čiji je hamiltonijan zadan Jedn. 1.1. Ako su poznate koordinate i količine gibanja svih čestica u sustavu u nekom trenutku, onda se koordinate i količine gibanja u svakom idućem trenutku mogu izračunati preko Newtonove jednadžbe:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_i U_N(\mathbf{r}^N) \quad (2.8)$$

gdje je $\mathbf{F}_i$ ukupna sila na i -tu česticu. Srednju vrijednost neke mehaničke veličine $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ možemo zapisati preko usrednjenja po vremenu:

$$\langle B \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau B(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) dt \quad (2.9)$$

Primjerice, trenutačna temperatura $\mathcal{T}(t)$ sustava u nekom trenutku t zadana je s

$$\mathcal{T}(t) = \frac{2}{3k_B N} K_N(t) \quad (2.10)$$

gdje je $K_N(t)$ trenutačna kinetička energija, a k_B je Boltzmannova konstanta. Tada se termodinamička (makroskopska) temperatura T dobije usrednjenjem trenutačne temperature po vremenu:

$$T \equiv \langle \mathcal{T} \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{T} dt \quad (2.11)$$

Može se pokazati da se vremenskim usrednjenjem virijala dobije jednadžba stanja idealnog plina. Virijal $\mathcal{V}$ je definiran kao

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \equiv \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (2.12)$$

Izvedimo izraz za $\langle \mathcal{V} \rangle_t$. Krenimo od Jedn. 2.9, uvrstimo izraze 2.12 i 2.8, što vodi do

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V} \rangle_t &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{V} dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot m\ddot{\mathbf{r}}_i dt \\ &= -\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N m |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt = -3Nk_B T \end{aligned} \quad (2.13)$$

U gornjem izvodu smo iskoristili činjenicu da je

$$\frac{d(m\dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{r}_i)}{dt} = m\mathbf{r}_i \ddot{\mathbf{r}}_i + m |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 \quad (2.14)$$

te da $\mathbf{r}_i$ i $\dot{\mathbf{r}}_i$ imaju konačne vrijednosti pa za integral vrijedi

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d(m\dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{r}_i)}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (m\dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{r}_i) \Big|_0^\tau = 0 \quad (2.15)$$

Iz Jedn. 2.13 slijedi

$$\langle \mathcal{V} \rangle_t = -2 \langle K_N \rangle_t \quad (2.16)$$

što je poznati Clausiusov virijalni teorem. U izrazu 2.12 sile na pojedinu česticu možemo svrstati u dvije kategorije: međučestične sile, $\mathbf{F}_{int}$ i vanjske sile, $\mathbf{F}_{ext}$. U ovom slučaju, $\mathbf{F}_{ext}$ zapravo potječe od sudara čestica sa zidovima posude u kojoj se sustav nalazi te je povezan sa tlakom P . Sila kojom stijenka posude površine dS djeluje na česticu u točki $\mathbf{r}$ iznosi $-Pd\mathbf{S}$, gdje $d\mathbf{S}$ ima smjer prema van, a okomito na površinu pa je doprinos virijalu jednak $-\mathbf{r}Pd\mathbf{S}$. Integracijom po čitavoj površini posude dobijemo

$$\langle \mathcal{V}_{ext} \rangle_t = - \iint \mathbf{r}Pd\mathbf{S} = -P \iiint (\nabla \cdot \mathbf{r})dV = -3PV \quad (2.17)$$

gdje je iskorišten Gaussov teorem (teorem o divergenciji) prema kojem se površinski integral prevodi u volumni integral.

Budući da je srednja vrijednost virijala zadana s

$$\langle \mathcal{V} \rangle_t = \langle \mathcal{V}_{int} \rangle_t + \langle \mathcal{V}_{ext} \rangle_t \quad (2.18)$$

pa uvrštavanjem izraza 2.15 i 2.17 dobijemo konačno

$$-3Nk_B T = -3PV + \langle \mathcal{V}_{int} \rangle_t \quad (2.19)$$

odnosno

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \langle \mathcal{V}_{int} \rangle = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{i,int} \right\rangle \quad (2.20)$$

Prethodni izraz naziva se virijalna jednačba te se može napisati kao

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \nabla_i U_N[\mathbf{r}^N(t)] \right\rangle \quad (2.21)$$

gdje je $\beta = \frac{1}{k_B T}$. U slučaju kada nema međudjelovanja između čestica u sustavu, tj. kada je $U_N = 0$, izraz 2.21 postaje jednačba idealnog plina $PV = Nk_B T$.

Osim usrednjenja po vremenu, prosječnu vrijednost neke fizikalne veličine možemo izračunati i usrednjenjem po ansambla. Kao što je definirano u prethodnom podpoglavlju, raspodjela mikrostanja u ansamblu zadana je

funkcijom gustoće vjerojatnosti koju, u ravnotežnom stanju, zapisujemo kao $f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Ovdje smo pretpostavili implicitnu ovisnost ove funkcije o vremenu t , odnosno ovisnost koordinata i količina gibanja o vremenu $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N = \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)$. Prosječna vrijednost veličine $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ zadana je izrazom

$$\langle B \rangle_e = \iint B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.22)$$

Tako je unutarnja energija zadana preko hamiltonijana sustava na način

$$U \equiv \langle \mathcal{H} \rangle_e = \iint \mathcal{H} f_0^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.23)$$

Točan matematički oblik ravnotežne gustoće vjerojatnosti $f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ovisi o termodinamičkim parametrima koji definiraju ansambl. Tako je za tzv. mikrokanonski ansambl, za kojeg članovi ansambla imaju jednak broj čestica N , volumen sustava V i ukupnu energiju E , gustoća vjerojatnosti zadana s

$$f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = C \delta(\mathcal{H} - E) \quad (2.24)$$

gdje je $\delta(\dots)$ Diracova delta funkcija, a C konstanta normiranja. Iz prethodnog izraza zaključujemo kako su sva stanja u ovom ansamblu jednako vjerojatna. U tom slučaju, vrijedi načelo ergodičnosti, prema kojem je prosječna vrijednost neke veličine usrednjene po vremenu jednaka prosječnoj vrijednosti dobivenoj usrednjenjem po ansamblu.

2.3 Kanonski ansambl

Ansambl stanja koja imaju jednake vrijednosti broja čestica N , volumena V i temperature T nazivamo kanonski (NVT) ansambl¹. Makroskopski gledano, primjer za to je posuda fiksnog volumena, napunjena česticama plina te na konstantnoj temperaturi. Ravnotežna gustoća vjerojatnosti u NVT ansamblu je zadana s

$$f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Q_N} \quad (2.25)$$

gdje je h Planckova konstanta, a Q_N je tzv. particijska funkcija

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.26)$$

Veličina $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ predstavlja minimalan volumen faznog prostora, a iz kvantne mehanike znamo da je $d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{p} = h$ pa je $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = h^{3N}$. Zato moramo podijeliti prethodne izraze s h^{3N} kako bi veličine $f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$

¹Za ovaj opis su dijelom korištene bilješke s https://itp.uni-frankfurt.de/~gros/Vorlesungen/TD/9_Canonical_ensemble.pdf

i Q_N bile bezdimenzionalne. Faktor $N!$ mora također stajati jer zamjenom položaja i količina gibanja paru čestica ne dobivamo novo mikrostanje, tj. čestice su identične. Iz Jed. 2.25 možemo zaključiti kako je vjerojatnost da se sustav nalazi u nekom mikrostanju ansambla proporcionalna s članom $e^{-\beta\mathcal{H}}$. Ako eksplicitno napišemo hamiltonijan sustava u Jedn. 2.26, dobijemo

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{h^{3N}N!} \iint e^{-\beta U_N - \beta K_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}^N \int e^{-\beta K_N} d\mathbf{p}^N \\ &= \frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}^N \int e^{-\beta \sum_i^N p_i^2/2m} d\mathbf{p}^N \end{aligned} \quad (2.27)$$

Drugi integral iz prethodnog izraza možemo izračunati pa imamo

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp \right)^{3N} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{2k_B T m} e^{-x^2} dx \right)^{3N} = \left(\sqrt{2\pi k_B T m} \right)^{3N} \quad (2.28)$$

gdje smo iskoristili supstituciju varijabli

$$x^2 = \frac{p^2}{2k_B T m}, \quad dx = \frac{dp}{\sqrt{2k_B T m}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (2.29)$$

Tako izraz 2.27 postaje

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N}N!} \cdot Z_N \cdot \left(\sqrt{2\pi k_B T m} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \frac{Z_N}{\Lambda^{3N}} \quad (2.30)$$

gdje je Λ de Broglieva termalna valna duljina definirana s

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}} \quad (2.31)$$

a Z_N je tzv. konfiguracijski integral definiran s

$$Z_N = \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}^N \quad (2.32)$$

Ako je promatrani sustav idealni plin, onda je $U_N = 0$ pa za konfiguracijski integral dobijemo

$$Z_N = \int d\mathbf{r}^N = \left(\int d^3r \right)^N = V^N \quad (2.33)$$

a izraz 2.30 postaje

$$Q_N^{id} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \quad (2.34)$$

Stoga Jedn. 2.30 možemo općenito zapisati i kao

$$Q_N = Q_N^{id} \frac{Z_N}{V^N} \quad (2.35)$$

Iz statističke fizike [6] je poznato da je termodinamički potencijal za NVT ansambl Helmholtzova slobodna energija, F definirana kao

$$F = U - TS \quad (2.36)$$

gdje je S entropija sustava. U ravnotežnom stanju, slobodna energija F postiže minimalnu vrijednost. Slobodnu energiju F možemo iskazati i statistički, tj. preko particijske funkcije Q_N

$$F = -k_B T \ln Q_N \quad (2.37)$$

Promjena unutarnje energije U s obzirom na infinitezimalnu promjenu u N , V i S je zadana s

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.38)$$

gdje je μ kemijski potencijal. Budući da su S , V i N ekstenzivne varijable, za unutarnju energiju U možemo napisati

$$U = TS - PV + \mu N \quad (2.39)$$

Kombinacijom izraza 2.38 i diferenciranjem izraza 2.36 dobijemo da je promjena slobodne energije jednaka

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.40)$$

Budući da je slobodna energija F funkcija varijabli N , V i T , $F = F(N, V, T)$, diferenciranjem izraza 2.40 po to navedenim varijablama dobijemo ostale termodinamičke veličine

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (2.41)$$

pa za unutarnju energiju U imamo

$$U = F + TS = F + T \left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_{V,N} \quad (2.42)$$

Svaka od ovih veličina može se iskazati preko particijske funkcije. Tako za unutarnju energiju U dobijemo

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{h^{3N} N! Q_N} \iint \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{h^{3N} N! Q_N} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\iint e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \right) \right) \\
 &= \frac{1}{Q_N} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \iint e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \right) \right) \\
 &= \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

Iz izraza za tlak u Jedn. 2.41 i Jedn. 2.37 dobijemo

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial (k_B T \ln Q_N)}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{T,N} \tag{2.44}$$

Ako iskoristimo izraze 2.35 i 2.37, Helmholtzova slobodna energija F se može zapisati kao

$$F = -k_B T \ln Q_N = -k_B T \ln \left(Q_N^{id} \frac{Z_N}{V^N} \right) = -k_B T \ln Q_N^{id} - k_B T \ln \left(\frac{Z_N}{V^N} \right) = F^{id} + F^{ex} \tag{2.45}$$

U prethodnom izrazu, F^{id} predstavlja doprinos slobodnoj energiji koji se odnosi na idealni plin, a F^{ex} je doprinos koji potječe od interakcija među česticama. Primjenom Stirlingove aproksimacije ($\log N! = N \log N - N$) i Jedn. 2.34, za “idealni” dio slobodne energije, F^{id} dobijemo

$$\begin{aligned}
 F^{id} &= -k_B T \ln Q_N^{id} = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \right) = -k_B T \left(\ln \left(\frac{1}{N!} \right) + \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \right) \right) \\
 &= -k_B T \left(-\ln N! + \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \right) \\
 &= -k_B T \left(-N \ln N + N + N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \right) \\
 &= -N k_B T \left(\ln \left(\frac{NV}{\Lambda^3} \right) + 1 \right)
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

“Idelani” dio kemijskog potencijala μ^{id} možemo tada zapisati kao

$$\begin{aligned}
 \mu^{id} &= \left(\frac{\partial F^{id}}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left(\frac{NV}{\Lambda^3} \right) - N k_B T \left(\frac{\Lambda^3}{NV} \right) \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{NV}{\Lambda^3} \right)
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

Unutarnja energija U također se može podijeliti na dva dijela pa iz Jedn. 2.43 i 2.35 imamo

$$\begin{aligned} U &= - \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left(Q_N^{id} \frac{Z_N}{V^N} \right) \right) = - \left(\ln Q_N^{id} + \ln \frac{Z_N}{V^N} \right) \\ &= - \ln \left(\frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \right) - \ln \frac{Z_N}{V^N} = U^{id} + U^{ex} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Može se pokazati (pokušajte za vježbu!) da iz izraza 2.23 za članove U^{id} i U^{ex} dobijemo

$$\begin{aligned} U^{id} &= \frac{3}{2} N k_B T \\ U^{ex} = \langle U_N \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int U_N e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (2.49)$$

Toplinski kapacitet je količina topline potrebna za promjenu temperature pri konstantnom volumenu, $C_V = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$. Korištenjem izraza 2.48 imamo novu jednadžbu za $C_V(\beta = \frac{1}{k_B T})$

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right) = - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial^2 \ln Q_N}{\partial \beta^2} \right) \\ &= - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right) = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right) \right) \\ &= - \frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Q_N} \right) \left(\frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Q_N} \left(\frac{\partial^2 Q_N}{\partial \beta^2} \right) \right] \\ &= - \frac{1}{k_B T} \left[- \left(\frac{1}{Q_N^2} \right) \left(\frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Q_N} \left(\frac{\partial^2 Q_N}{\partial \beta^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.50)$$

U prethodnom izrazu, članove u zagradi možemo raspisati preko hamiltonijana prema Jedn. 2.27

$$\frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} = \frac{\iint \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^{3N} N!} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}}{\iint \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}}} = - \langle E \rangle \quad (2.51)$$

$$\frac{1}{Q_N^2} \frac{\partial Q_N^2}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle \quad (2.52)$$

Tako izraz 2.50 postaje

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T} \quad (2.53)$$

čime smo povezali toplinski kapacitet C_V i fluktuacije u energiji $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$. Kako bismo izračunali C_V nekog sustava, ne moramo ga zaista zagrijavati, nego je dovoljno izračunati fluktuacije u energiji kada se sustav u ravnoteži. Ova jednadžba je poseban slučaj jednog vrlo općenitog teorema u statističkoj fizici koji se naziva teorem fluktuacije-disipacije.

2.4 Izotermno-izobarni ansambl

Statističko mehanički ansambl mikrostanja s konstantnim brojem čestica N , tlakom P i temperaturom T naziva se izotermno-izobarni ansambl. Primjer takvog makroskopskog sustava je posuda promjenjivog volumena napunjena s N čestica nekog plina pri konstantnom tlaku P i temperaturi T . Većina fizikalnih procesa odvija se pri ovakvim uvjetima pa je NPT ansambl često prisutan u računalnim simulacijama.

Termodinamički potencijal NPT ansambla je Gibbsova slobodna energija, G , definirana kao

$$G = F + PV \quad (2.54)$$

Kombinacijom izraza 2.36 i 2.54 te diferenciranjem slijedi

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.55)$$

Korištenjem izraza za diferencijal dU 2.38 dobijemo

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (2.56)$$

a termodinamičke veličine se mogu izraziti preko parcijalnih derivacija

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} \quad (2.57)$$

Veza između statističke mehanike i termodinamike zadana je jednadžbom

$$G = -k_B T \ln \Delta_N \quad (2.58)$$

gdje je Δ_N izotermno-izobarna particijska funkcija zadana preko kanonske particijske funkcije kao

$$\Delta_N = \frac{\beta P}{h^{3N} N!} \int_0^\infty dV \iint e^{-\beta(\mathcal{H} + PV)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \beta P \int_0^\infty e^{-\beta PV} Q_N dV \quad (2.59)$$

Primijetimo kako konstanta βP osigurava da particijska funkcija Δ_N bude bezdimenzionalna.

2.5 Velekanonski ansambl

Svi sustavi koje smo dosad spominjali su imali konstantan broj čestica N pa ćemo se sada pozabaviti “otvorenim” sustavom, tj. sustavom koji može razmjenjivati čestice s okolinom, no ima konstantan volumen V i temperaturu T . Ansambl stanja u kojem su konstantni kemijski potencijal μ , volumen V i temperatura T naziva se velekanonski ansambl, a velekanonski potencijal Ω zadan je s

$$\Omega = F - N\mu \quad (2.60)$$

Kombinacijom izraza za slobodnu energiju F 2.36 i unutarnju energiju U 2.49, za prethodni izraz dobijemo

$$\Omega = -PV \quad (2.61)$$

Diferenciranjem izraza 2.61 dobijemo

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (2.62)$$

Tako termodinamičke veličine S , P i N možemo izraziti parcijalnim derivacijama

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (2.63)$$

Gustoća vjerojatnosti ovog ansambla je funkcija i varijabli faznog prostora i (promjenjivog) broja čestica N , $f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N)$ te ima oblik

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}-N\mu)}}{\Xi} \quad (2.64)$$

gdje je Ξ velekanonska particijska funkcija

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{N\beta\mu}}{h^{3N}N!} \iint e^{-\beta\mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.65)$$

a $z = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}$ se naziva isparljivost (*eng. fugacity*).
Veza s termodinamikom se postiže jednadžbom

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (2.66)$$

Vjerojatnost $p(N)$ da sustav u ravnoteži sadržava točno N čestica je zadana s

$$p(N) = \frac{1}{h^{3N}N!} \iint f_0 d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{\Xi} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (2.67)$$

Prosječan broj čestica u sustavu je zadan s

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N p(N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \quad (2.68)$$

ili ekvivalentno

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad (2.69)$$

Može se pokazati kako se oba prethodna izraza izvode iz posljednjeg izraza u Jedn. 2.63.

Izvedimo izraz za fluktuacije u broju čestica. Krenimo od izraza $z \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z}$:

$$\begin{aligned} z \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z} &= z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N \right) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{z^N}{N!} Z_N - \left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N \right)^2 \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.70)$$

Ekvivalentno, prethodni izraz možemo napisati kao

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{k_B T}{\langle N \rangle} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (2.71)$$

Desna strana ove jednadžbe je intenzivna veličina, što znači da to mora vrijediti i za lijevu stranu jednadžbe. To znači da za $\langle N \rangle \rightarrow \infty$ mora vrijediti

$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} \rightarrow 0$. U termodinamičkom limitu vrijedi

$$N \rightarrow \infty \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = \text{konst.}$$

U tom limitu, prosječna vrijednost neke fizikalne veličine je neovisna o ansamblu u kojem je izračunata.

2.6 Gustoće čestica i distribucijske funkcije

Ravnotežna n -čestična gustoća $\rho_N^{(n)}$ u kanonskom ansamblu definirana je izrazom

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{h^{3N} N! Q_N} \iint e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^N \quad (2.72)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}^{(N-n)} \quad (2.73)$$

Veličina $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)d\mathbf{r}^n$ predstavlja vjerojatnost da ćemo pronaći n čestica sustava (od ukupno N čestica) s koordinatama u elementu volumena $d\mathbf{r}^n$, bez obzira na položaje ostalih $N - n$ čestica i bez obzira na vrijednosti svih količina gibanja. Iz definicije n -čestične gustoće slijedi da je ukupan broj različitih konfiguracija n čestica u sustavu jednak $N!/(N - n)!$, tj.

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N - n)!} \quad (2.74)$$

Preko ravnotežne n -čestične gustoće $\rho_N^{(n)}$, definirana je n -čestična distribucijska funkcija $g_N^{(n)}$ na način

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.75)$$

gdje je $\rho_N^{(1)}$ je jednočestična gustoća.

Za uniformni fluid, $\rho_N^{(1)}$ je zadana s

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} = \rho \quad (2.76)$$

tako da jedn. 2.75 postaje

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \quad (2.77)$$

Gustoće čestica i distribucijske funkcije predstavljaju osnovu za razumijevanje strukture fluida. Međutim, u praksi se većinom koriste gustoće čestica i distribucijske funkcije nižih redova, posebno dvočestična gustoća $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ i pripadajuća distribucijska funkcija $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ iz kojih se mogu izračunati termodinamičke veličine. Ako je sustav izotropan, tada je dvočestična distribucijska funkcija $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ funkcija samo udaljenosti čestica $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \equiv r$ i naziva se radijalna distribucijska funkcija, $g(r)$. Iz izraza 2.76 i 2.77 za dvočestičnu gustoću $\rho_N^{(2)}$ uniformnog, idealnog plina dobijemo

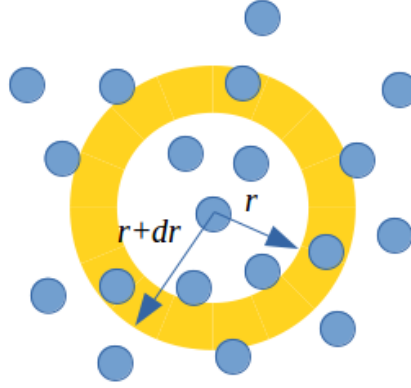
$$\rho_N^{(2)} = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (2.78)$$

Kada su čestice međusobno na velikoj udaljenosti, tj. udaljenosti većoj od dosega međučestičnih sila, tada radijalna distribucijska funkcija teži u limit idealnog plina

$g(r) \rightarrow \frac{\rho_N^{(2)}}{\rho^2} = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$. Općenito, radijalna distribucijska funkcija se često koristi za opis strukture neuređenih sustava, kao što su tekućine, te je moguće odrediti eksperimentalnim putem, preko difrakcije x-zraka ili neutrona.

Sada ćemo opisati kako se u praksi konstruira $g(r)$. Odaberimo bilo koju česticu u sustavu i nacrtajmo oko nje koncentrične sfere radijusa r te međusobno udaljene dr , kao što je prikazano na Slici 2.3. Tako smo zapravo dobili niz sfernih ljuski debljine dr . Nakon nekoliko uzastopnih vremenskih intervala, napravimo fotografije sustava na kojima se zatim pobroje čestice pohranjene u svakoj ljuski (uzme se da je čestica unutar ljuske ako joj je centar unutar nje). Nakon dovoljno dugo vremena (naravno, duža simulacija znači bolju statistiku), izračuna se prosječan broj čestica u svakoj ljuski, a on se onda podijeli s volumenom svake ljuske $4\pi r^2 dr$ te prosječnom gustoćom sustava ρ :

$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.79)$$

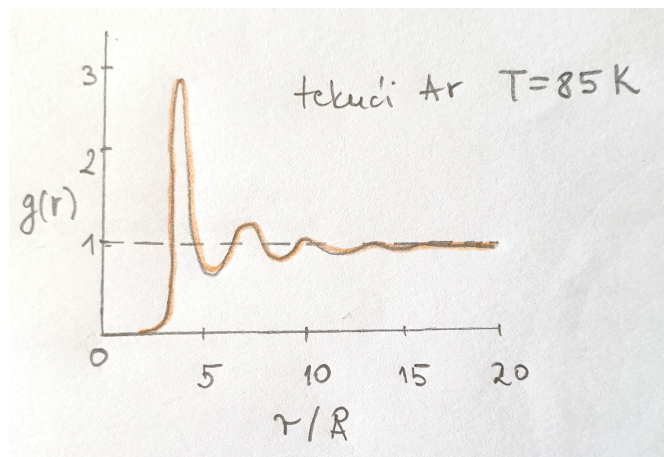


Slika 2.3: Grafički prikaz konstrukcije radijalne distribucijske funkcije.

Kao što je prikazano na Slici 2.4 za slučaj tekućeg argona, $g(r)$ za sustav u tekućem stanju se sastoji od nekoliko lokalnih minimuma i maksimuma. Integracijom $4\pi r^2 dr \rho$ do položaja prvog maksimuma dobijemo broj najbližih susjeda, tzv. prvi koordinacijski broj. Taj broj je za prikazani slučaj tekućeg argona oko 12, što znači da je jedna čestica u prosjeku okružena s 12 najbližih susjeda.

Kada $r \rightarrow \infty$, vrijedi $g(r) \rightarrow 1$, što odgovara činjenici da su čestice raspoređene potpuno nasumično pri velikim udaljenostima. Ako za udaljenost imamo $r \rightarrow 0$, čestice ne mogu doći blizu jedna drugoj zbog jakih odbojnih sila pa vrijedi $g(r) \rightarrow 0$.

Kako izgleda $g(r)$ za kristal? Kada su atomi “zarobljeni” u strukturi kristalne rešetke, onda $g(r)$ postaje niz delta funkcija [7]. Ako su atomi “slobodniji” i mogu vibrirati oko svojih položaja, tada se delta funkcije pretvaraju u Gaussove raspodjele (vidi Sliku 2.5). Na Slici 2.6 prikazana su tri $g(r)$ -a koji odgovaraju trima agregatnim stanjima Lennard-Jones sustava,



Slika 2.4: Radijalna distribucijska funkcija $g(r)$ tekućeg argona u blizini trojne točke.

iz čega je vidljivo kako se gubi prostorna uređenost među česticama s prijelazom od kristala prema plinu.

Pokažimo sada kako se termodinamičke veličine mogu izračunati preko $g(r)$. Razmotrimo uniformni fluid za koji je ukupna potencijalna energija zadana preko sume dvočestičnih doprinosa

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.80)$$

Kombinacijom prethodnog izraza i Jedn. 2.49 dobijemo

$$U^{ex} = \frac{N(N-1)}{2} \iint u(\mathbf{r}_{12}) \left(\frac{1}{Z_N} \int \dots \int e^{(-\beta U_N)} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.81)$$

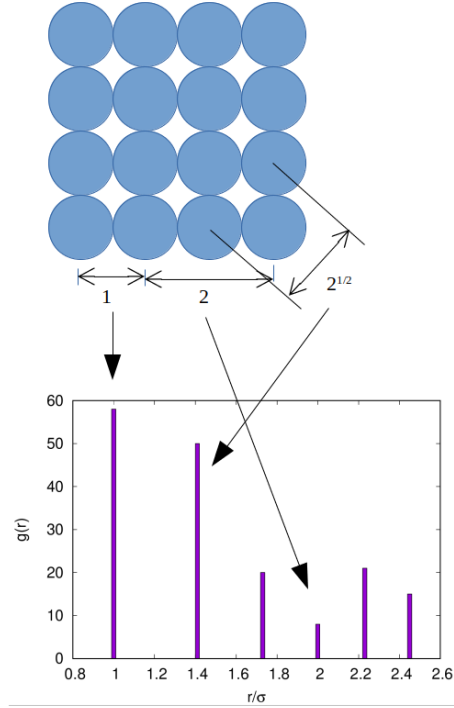
gdje smo iskoristili činjenicu da dvostruka suma preko i, j daje $N(N-1)/2$ izraza koji nakon integracije vode do istog rezultata.

Iz izraza 2.73 i 2.77 (uz $\rho = N/V$), gornji rezultat možemo napisati kao

$$U^{ex} = \frac{N^2}{2V^2} \iint u(r_{12}) g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.82)$$

Ako uzmemo da je ishodište koordinatnog sustava u centru čestice 1, definiramo $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ i integriramo po koordinati $\mathbf{r}_1$ (što daje faktor V) imamo izraz

$$U^{ex} = \frac{N^2}{2V^2} \iint u(r_{12}) g(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{N^2}{2V} \int u(r) g(r) dr \quad (2.83)$$



Slika 2.5: Struktura gusto pakirane jednostavne kubične rešetke (kristala) i pripadajuća funkcija $g(r)$. Skica prikazuje samo jednu ravninu u 3D.

Prethodni izraz se često zapisuje kao

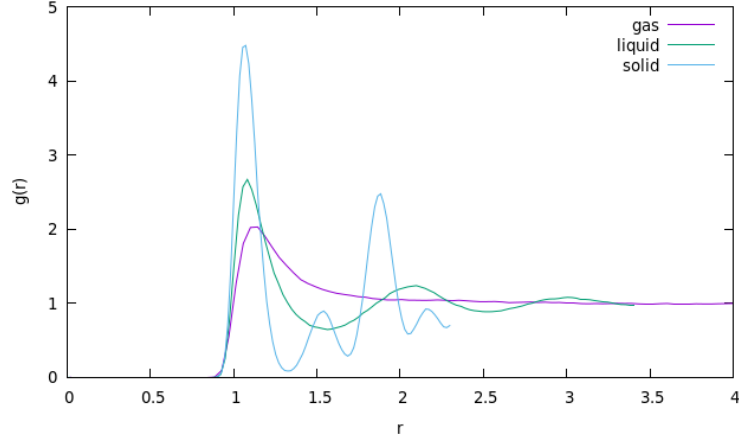
$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty u(r)g(r)r^2 dr \quad (2.84)$$

a intuitivno ga možemo objasniti na sljedeći način. Prosječan broj čestica na udaljenosti između r i $r+dr$ od referentne čestice je $n(r)dr = 4\pi r^2 \rho g(r)dr$ pa je ukupna energija interakcije s referentnom česticom jednaka $u(r)n(r)dr$. Tada se ukupna energija interakcije po čestici dobije integracijom $u(r)n(r)dr$ po svim udaljenostima, od $r = 0$ do $r = \infty$. Moramo još podijeliti sve s faktorom 2 jer se radi o parovima čestica koje su u interakciji.

Također je moguće izraziti virijalnu jednadžbu 2.21 pomoću integrala po $g(r)$. Ako krenemo od izraza 2.21, možemo doći do jednadžbe (pokušajte izvesti za vježbu!):

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty u'(r)g(r)r^3 dr \quad (2.85)$$

gdje je $u'(r) \equiv du(r)/dr$.



Slika 2.6: Radijalna distribucijska funkcija $g(r)$ za tri različita agregatna stanja: plin (ljubičasta linija), tekućinu (zeleno) i krutinu (plavo). Rezultati su nastali Monte Carlo simulacijom Lennard-Jones fluida s ukupno 108 čestica u simulacijskoj kutiji.

2.7 Vremenske korelacijske funkcije

Vremenska korelacijska funkcija između dvije dinamičke varijable $A(t)$ i $B(t)$ definirana je kao

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (2.86)$$

gdje zagrade predstavljaju usrednjenje po vremenu ili ansamblu i vrijedi $t' \geq t''$. Obje varijable mogu biti realne ili kompleksne, a $*$ označava kompleksni konjugat. Ovisno o usrednjenju, gornji izraz možemo napisati kao:

$$C_{AB}(t', t'') = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t' + t) B^*(t'' + t) dt \quad (2.87)$$

i

$$C_{AB}(t', t'') = \int \int f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) B^*(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) e^{iL(t' - t'')} A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.88)$$

Ergodičnost sustava omogućava da oba izraza 2.87 i 2.88 u termodinamičkom limitu vode do istog rezultata. Korelacijska funkcija $C_{AB}(t', t'')$ je vremenski invarijantna pa izbor vremena t'' ne utječe na njezinu vrijednost. Ako izaberemo $t'' = s$ i $t' = s + t$, onda vrijedi

$$\langle A(s + t) B^*(s) \rangle = \langle A(t) B(s)^* \rangle \quad (2.89)$$

gdje je $B^* \equiv B^*(0)$. Statična korelacijska funkcija je tada zadana s (uzmemos = 0)

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B^* \rangle \quad (2.90)$$

te je u limitu $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (2.91)$$

što znači da dvije varijable prestaju biti korelirane u toku vremena. Vremenska korelacijska funkcija $C_{AB}(t)$ se može definirati i na drugi način, tj. preko korelacija fluktuacija dviju varijabli oko njihovih prosječnih vrijednosti

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle] [B^* - \langle B^* \rangle] \rangle \quad (2.92)$$

Ako su varijable identične, tj. $A = B$, onda se radi o tzv. autokorelacijskoj funkciji, $C_{AA}(t)$. Jedna od temeljnih dinamičkih varijabli je brojčana gustoća čestica, $\rho(\mathbf{r}, t)$ koja se definira kao

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)) \quad (2.93)$$

Korelacijska funkcija izračunata preko dviju brojčanih gustoća čestica se naziva korelacijska funkcija gustoće te sadržava sve relevantne informacije o dinamici sustava. Poznavanje te funkcije omogućava izračun termodinamičkih, strukturnih i transportnih svojstava sustava, tako da ona zapravo igra istu ulogu u opisu transportnih fenomena kao i particijska funkcija u termodinamici. No, za razliku od particijske funkcije, korelacijska funkcija gustoće je mjerljiva eksperimentalnim putem [8]. Vremenski ovisna korelacijska funkcija gustoće se naziva još i van Hoveova funkcija te je definirana kao

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\rho} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{0}, 0) \rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', 0) d\mathbf{r}' \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(0)] d\mathbf{r}' \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{r}_i(0)] d\mathbf{r} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.94)$$

Gornji izraz možemo razdvojiti na dva dijela: prvi se obično naziva “self” (s) dio, a drugi “distinct” (d)

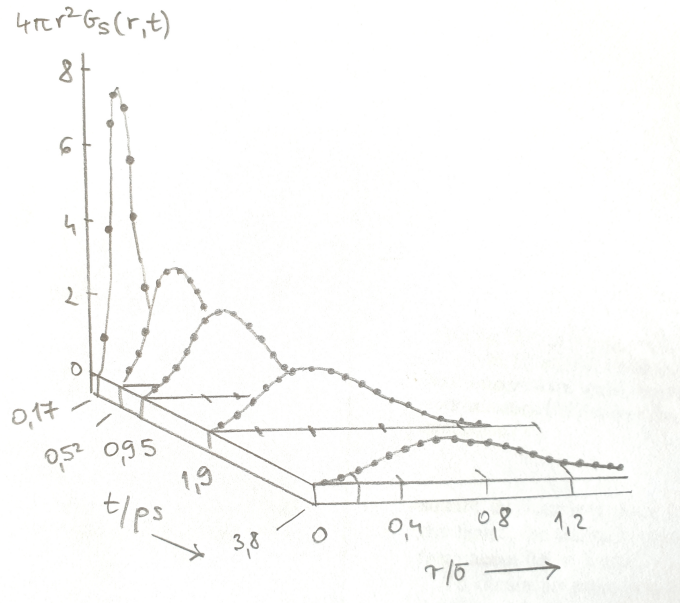
$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (2.95)$$

gdje je

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(0)] \right\rangle \quad (2.96)$$

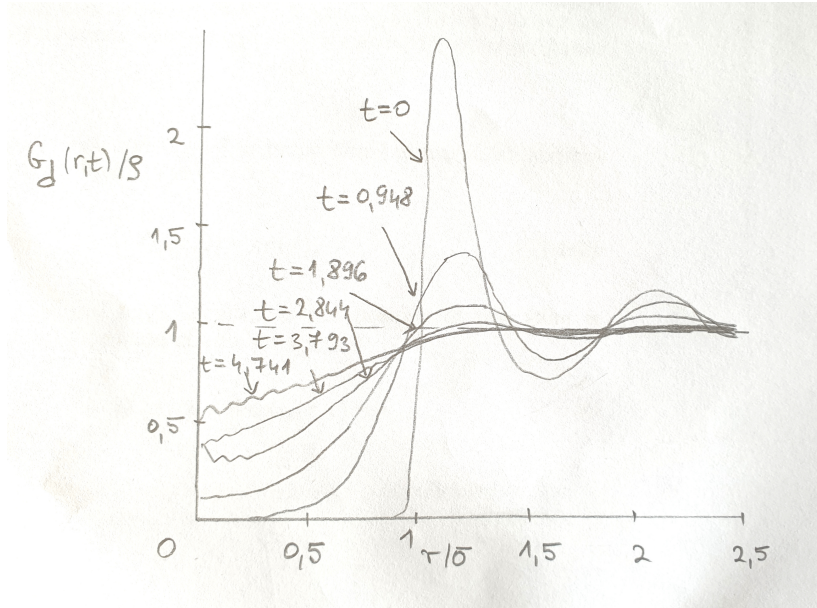
$$G_d(\mathbf{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{r}_i(0)] \right\rangle$$

Iz prethodnog izraza vrijedi $G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ te se može pokazati da je $G_d(\mathbf{r}, 0) = \rho g(\mathbf{r})$. Koja je fizikalna interpretacija van Hoveove funkcije? Umnožak $G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ daje broj čestica j u ljuski debljine $d\mathbf{r}$ i radijusa $\mathbf{r}$ u vremenu t , pod uvjetom da se čestica i nalazila u centru u vremenu $t = 0$. Iz toga slijedi da se "self" član odnosi na jednu te istu česticu $i = j$, a "distinct" na različite čestice $j \neq i$. Na Slikama 2.7 i 2.8 su prikazane funkcije $G_s(\mathbf{r}, t)$ i $G_d(\mathbf{r}, t)$, redom. Vidljivo je kako u toku vremena $G_s(\mathbf{r}, t)$ gubi svoj karakterističan zvonoliki oblik te se može pokazati kako je $G_s(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty) \sim 1/V$. Također je očito da se maksimumi funkcije $G_d(\mathbf{r}, t)$ postupno smanjuju te $G_d(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty) \sim \rho$. To ukazuje na gubitak korelacija između istih, odnosno različitih čestica u toku vremena.



Slika 2.7: "Self" dio van Hoveove funkcije, $4\pi r^2 G_s(r, t)$ za 256 Lennard-Jones atoma pri $\rho^* = 0.75$, $T^* = 1.012$. Točke su simulacijski rezultati, a linije su Gaussove aproksimacije.

U praksi se češće koristi korelacijska funkcija $F(\mathbf{k}, t)$ u recipročnom pros-



Slika 2.8: "Distinct" dio van Hoveove funkcije, $G_d(r, t)/\rho$ za 256 Lennard-Jones atoma pri $\rho^* = 0.75$, $T^* = 1.012$. Vrijeme t je izraženo u pikosekundama.

toru, tj. u prostoru valnog vektora $\mathbf{k}$, koja je definirana kao

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (2.97)$$

gdje je $\rho_{\mathbf{k}}(t)$ Fourierova komponenta brojčane gustoće

$$\rho_{\mathbf{k}}(t) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(t)} d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \quad (2.98)$$

Funkcija $F(\mathbf{k}, t)$ se naziva još i srednja funkcija raspršenja jer je povezana s poprečnim presjekom neelastičnog raspršenja neutrona ili x-zraka na fluidu. Iz izraza 2.97 slijedi (provjerite za vježbu!)

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.99)$$

Spektralna gustoća srednje funkcije raspršenja $S(\mathbf{k}, \omega)$ definira se kao

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt \quad (2.100)$$

te se još naziva i dinamički strukturni faktor. Statički strukturni faktor $S(\mathbf{k}) \equiv F(\mathbf{k}, 0)$ povezan je s radijalnom distribucijskom funkcijom $g(\mathbf{r})$ na

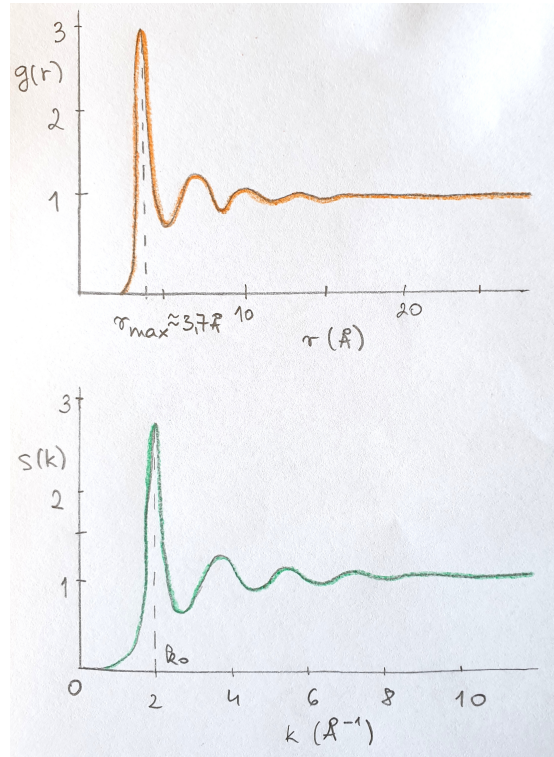
način (dokazivo iz definicije 2.97)

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.101)$$

Sukladno izrazu 2.101, radijalna distribucijska funkcija $g(r)$ može se zapisati kao inverzni transformat $S(k)$

$$g(\mathbf{r}) = \rho^{-1} (2\pi)^{-3} \int [S(\mathbf{k}) - 1] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (2.102)$$

Struktura fluida se tako eksperimentalnim putem određuje preko statičnog strukturnog faktora $S(k)$. Na Slici 2.9 prikazani su eksperimentalni rezultati za $g(r)$ i $S(k)$ za tekući argon pa možemo zaključiti da je sličan funkciji $g(r)$. Prvi maksimum u $S(k)$ naziva se prvi difrakcijski maksimum, a njegov položaj k_0 odgovara udaljenosti na kojoj je korelacija između dviju čestica najjača. Za tekući argon $k_0 \sim 2\text{\AA}^{-1}$, što odgovara udaljenosti $r_0 = 2\pi/k_0 = 3.14\text{\AA}$ (koja je blizu vrijednosti prvog maksimuma $g(r)$, $r_{max} \sim 3.7\text{\AA}$).



Slika 2.9: Radijalna distribucijska funkcija $g(r)$ (gore) i statički strukturni faktor $S(k)$ (dolje) za tekući argon pri $T = 85\text{K}$ i gustoći $\rho = 2.13 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$

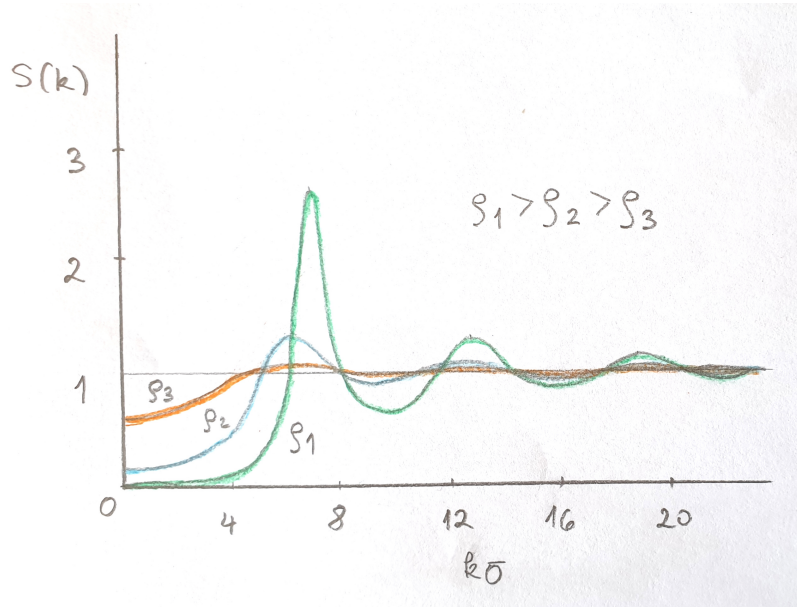
Kao i $g(r)$, $S(k)$ također asimptotski teži u 1, dok za limit $k \rightarrow 0$ imamo poznatu jednadžbu kompresibilnosti

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} S(k) &= 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} \\ &= \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T \end{aligned} \quad (2.103)$$

gdje je $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ fluktuacija u broju čestica definirana izrazom 2.70, a χ_T izotermalna kompresibilnost definirana s

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (2.104)$$

Budući da je za idealni plin $\chi_T^{id} = \frac{1}{k_B T \rho}$, izraz 2.103 vodi k rješenju $\frac{\chi_T}{\chi_T^{id}}$ (očito, za idealni plin dobijemo 1, a za jako male gustoće i/ili visoke temperature fluida rezultat je približno 1). Na Slici 2.10 prikazana su tri $S(k)$ za fluid krutih sfera pri tri različite gustoće pa možemo vidjeti kako su strukturne korelacije među česticama jako ovisne o gustoći te postaju jače kako raste gustoća sustava.



Slika 2.10: Statički strukturni faktor $S(k)$ za tekući argon za tri različite gustoće

2.8 Transportni koeficijenti

Prijenos mase, energije ili impulsa kroz neki sustav može se opisati fenomenološkom jednačbom linearnog oblika

$$tok = -koeficijent \times gradijent \quad (2.105)$$

Tok je definiran kao masa (energija ili impuls) koja se prenese kroz jedinicu površine u jedinici vremena, gradijent je pokretačka sila prijenosa (primjerice, koncentracijski gradijent u slučaju prijenosa mase), a koeficijentom je definiran koliko se sustav “opire” tom prijenosu. Newtonov zakon viskoznosti, Fickov zakon difuzije i Ohmov zakon električne vodljivosti su primjeri jedn. 2.105 te se odnose prvenstveno na neravnotežne procese. Međutim, linearne transportne jednačbe 2.105 također opisuju mikroskopske fluktuacije sustava u ravnotežnom stanju, što nam omogućava analizu dinamike ravnotežnih sustava.

2.8.1 Generalizirane Einsteinove jednačbe

Razmotrimo Fickov zakon u jednoj dimenziji

$$N\dot{x} = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.106)$$

gdje je $N = N(x, t)$ broj čestica po jedinici volumena (tj. gustoća čestica) oko točke x u vremenu t , $\dot{x}$ je brzina u točki (x, t) , a D je difuzijski koeficijent. Očito, jedn. 2.106 je oblika 2.105, a faktor $N\dot{x}$ predstavlja tok. Iz jednačbe kontinuiteta za broj čestica, imamo

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N\dot{x})}{\partial x} = 0 \quad (2.107)$$

Kombinacijom jedn. 2.106 i 2.107 dobijemo jednačbu difuzije

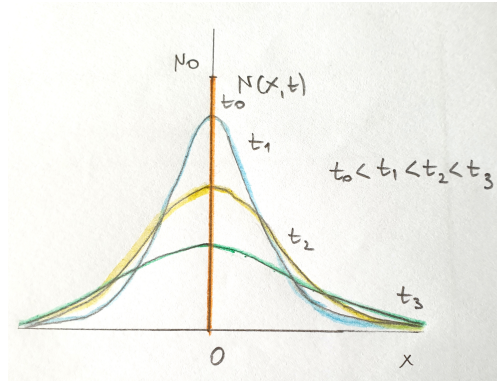
$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.108)$$

Rješenje gornje jednačbe je funkcija prostorno-vremenske raspodjele čestica $N(x, t)$ za zadane početne uvjete. Pretpostavimo $N(x, t = 0) = N_0 \delta(x)$ (u početnom trenutku sve su čestice u ishodištu) i $N_0 = \int N(x, t = 0) dx$ (ukupan broj čestica je konstantan). Tada je rješenje

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.109)$$

Dakle, za bilo koji trenutak $t > 0$ čestice su raspoređene prema Gaussovoj raspodjeli, a kako vrijeme teče, ta raspodjela sve više nestaje (Slika 2.11).

Slikovito taj proces možemo prikazati ako zamislimo kap tinte ubačenu u posudu napunjenu vodom - kako vrijeme prolazi, mjesto gdje smo ubacili kap se sve više razrijeđuje česticama koje odlaze u druge dijelove posude.



Slika 2.11: Prostorno-vremenska raspodjela čestica $N(x, t)$. Gaussova raspodjela je centrirana u $x = 0$, a s vremenom postaje sve "niža" jer čestice difundiraju u ostale dijelove prostora.

Srednje kvadratno odstupanje (*eng. mean square displacement, MSD*) služi za određivanje prosječne (kvadratne) udaljenosti koju čestica prijeđe, a u 3D se definira kao

$$MSD(t) = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.110)$$

gdje je $\mathbf{r}_i(t)$ položaj i -te čestice u trenutku t , a $\langle \rangle$ je usrednjenje po vremenu ili po ansamblu.

Za svaki $t > 0$, vrijedi sljedeća jednačba za MSD u jednoj dimenziji

$$\langle |x_i(t) - x_i(0)|^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int x^2 N(x, t) dx \quad (2.111)$$

Ako izraz 2.109 ubacimo u desnu stranu jedn. 2.111, dobijemo jednostavnu vezu između MSD i difuzijskog koeficijenta D

$$\langle |x_i(t) - x_i(0)|^2 \rangle = 2Dt \quad (2.112)$$

Navedeni rezultat vrijedi uz uvjet da je vrijeme t mnogo veće od prosječnog vremena koje prođe između sudara dviju čestica.

U tri dimenzije, gornji rezultat postaje poznata Einsteinova jednačba za difuziju

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (2.113)$$

Jedn. 2.113 karakteristična je za model nasumičnog hoda (*eng. random walk*) u kojem je pomak čestice potpuno nasumičan i ne ovisi o prethodnom pomaku. Budući da je u određenom stanju sustava D konstanta, slijedi da, nakon dovoljnog broja pomaka, srednje kvadratno odstupanje, MSD ,

linearno raste u vremenu. Ova jednadžba je primjer tzv. fluktuacijsko-disipacijskih jednadžbi, koje povezuju pojedine transportne koeficijente s odgovarajućim prosječnim vrijednostima veličina u ravnotežnim sustavima. Spomenute jednadžbe se temelje na tzv. fluktuacijsko-regresijskoj hipotezi (postavio ju je Onsager 1931. godine), prema kojoj postoji ekvivalencija između zakona koji regulira relaksaciju spontanih odstupanja od ravnoteže i zakona kojem se pokorava odgovarajući nepovratni proces, a koji je pokrenut početnim malim odstupanjem od ravnoteže.

Razmotrimo slučaj difuzije: iako je sustav u ravnoteži, čestice su na nekim mjestima gušće, a na nekim rijede raspoređene, što znači da postoje lokalne fluktuacije u gustoći čestica. Prema fluktuacijsko-regresijskoj hipotezi, te se spontane fluktuacije disipiraju (raspršuju) u prostoru i vremenu prema Jedn. 2.113, kao i u slučaju difuzije čestica tinte u vodi.

Na Slici 2.12 prikazani su rezultati za $MSD(t)$ za Lennard-Jones fluid u tekućem i plinovitom stanju, odnosno za dvije različite gustoće. Pri nižoj gustoći, $\rho^* = 0.1$ izražena je kvadratična ovisnost blizu točke $t = 0$, dok se za višu gustoću $\rho^* = 0.75$ brzo postiže linearna ovisnost. To se događa jer je put kojeg jedna čestica prijeđe približno ravna linija, dok se ne sudari s drugom česticom. Prije tog sudara, put čestice je linearno ovisan o vremenu pa je onda MSD proporcionalan s t^2 . Tek nakon mnoštva sudara, putanja čestice počne nalikovati nasumičnom hodu.

Također se može primijetiti kako je nagib krivulje (koji zapravo predstavlja difuzijski koeficijent D) veći u odnosu na onaj u tekućem stanju (difuzija je brža u plinovima).

2.8.2 Green-Kubo jednadžbe

Pokažimo sada kako se može uspostaviti općenita jednadžba između fluktuacija bilo koje dinamičke veličine i integrala po vremenskoj korelacijskoj funkciji. Kao što ćemo pokazati, Einsteinova jednadžba je samo jedan takav primjer.

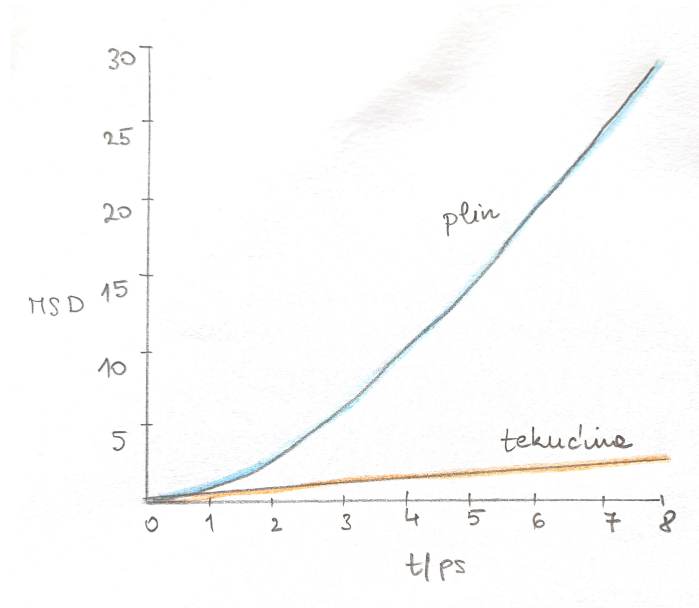
Razmotrimo dinamičku veličinu $A(t)$, čija je vremenska derivacija zadana s

$$\dot{A}(t) = \frac{dA}{dt} \quad (2.114)$$

Tada je razlika između $A(t)$ i $A(0)$ zadana s

$$A(t) - A(0) = \int_0^t \dot{A}(t') dt'$$

Ako kvadriramo obje strane i usrednjimo po vremenu, dobijemo izraz za fluktuaciju



Slika 2.12: Primjer srednjeg kvadratnog odstupanja, MSD , za Lennard-Jones fluid. Plava linija odgovara plinovitom stanju, a narančasta linija tekućem stanju. MSD je ovdje u jedinicama σ^2 .

$$\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle = \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \quad (2.115)$$

$$= 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \quad (2.116)$$

Ovdje smo iskoristili simetričnost integranda u t' i t'' pa dobijemo isti rezultat ako integriramo po jednoj dijagonali kvadrata u ravnini (t', t'') i pomnožimo s faktorom 2. Stacionarne korelacijske funkcije se ne mijenjaju pomakom vremenskog ishodišta u t' , tako da možemo zapisati

$$\langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle = \langle \dot{A}(t'' - t') \dot{A}(0) \rangle \quad (2.117)$$

Sada uvedimo novu varijablu $\tau = t'' - t'$ pa je $dt' = -d\tau$, a za granice onda dobivamo $\tau_1 = t''$ i $\tau_2 = 0$. Uvrstimo zatim u izraz 2.115 i u konačnici imamo

$$\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle$$

Navedeni integral možemo zapisati tako da promijenimo redoslijed integracije, a zatim obavimo parcijalnu integraciju

$$\begin{aligned}
\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle &= 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \int_\tau^t dt'' \\
&= 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right)
\end{aligned} \tag{2.118}$$

Konačno dobijemo rezultat

$$\frac{\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle}{2t} = \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \tag{2.119}$$

U limitu $t \rightarrow \infty$, imamo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle}{2t} = \int_0^\infty d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \tag{2.120}$$

Jednadžbe oblika 2.120 nazivaju se Green-Kubo jednadžbe. Green je prvi izveo ovaj izraz za termalne transportne koeficijente, a Kubo za električne efekte. U slučaju difuzijskog koeficijenta, vremenska korelacijska funkcija iz izraza 2.120 je autokorelacijska funkcija brzine, definirana kao

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle \tag{2.121}$$

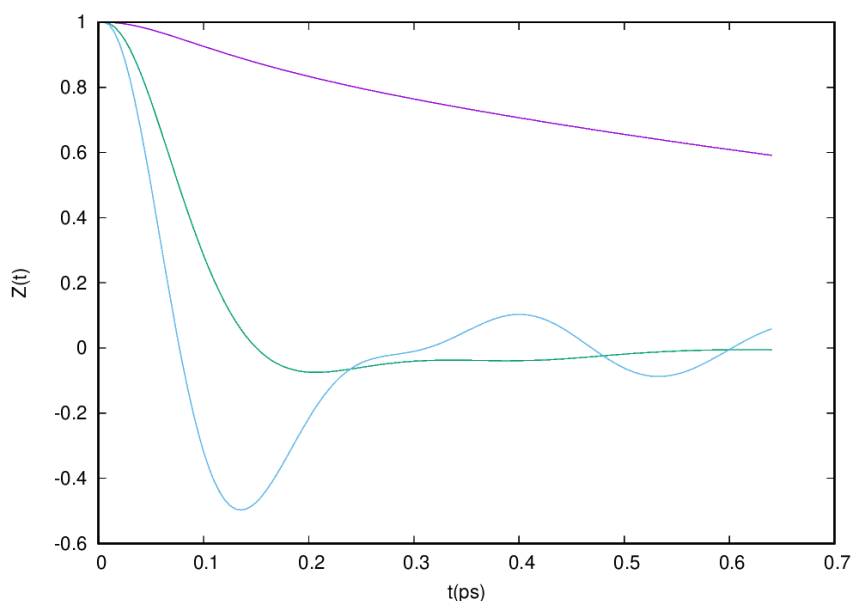
Njezina vrijednost u $t = 0$ može se izračunati preko ekviparticijskog teorema

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \tag{2.122}$$

Autokorelacijska funkcija brzine u limesu $t \rightarrow \infty$ teži u 0, tj. $Z(t \rightarrow \infty) = 0$, što odgovara činjenici da će nakon dovoljno dugo vremena, početne i konačne brzine čestica biti potpuno nekorelirane. U osnovi je oblik funkcije $Z(t)$ definiran termodinamičkim stanjem sustava te se razlikuje u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju.

Na Slici 2.13 prikazane su tri funkcije $Z(t)$ za svako agregatno stanje. U plinu, $Z(t)$ eksponencijalno opada u 0, dok u tekućini i krutini ima oscilirajući oblik. Što to znači? U tekućinama se događa mnogo više sudara nego u plinovima pa čestice mijenjaju smjer prilikom elastičnog sudara, što za posljedicu ima negativan dio funkcije $Z(t)$, dok u krutinama, čestica uglavnom vibriraju oko svojih ravnotežnih položajima, što je uzrok oscilacija u $Z(t)$. Kombinacija jedn. 2.113 i 2.121 dovodi do rezultata

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt \tag{2.123}$$

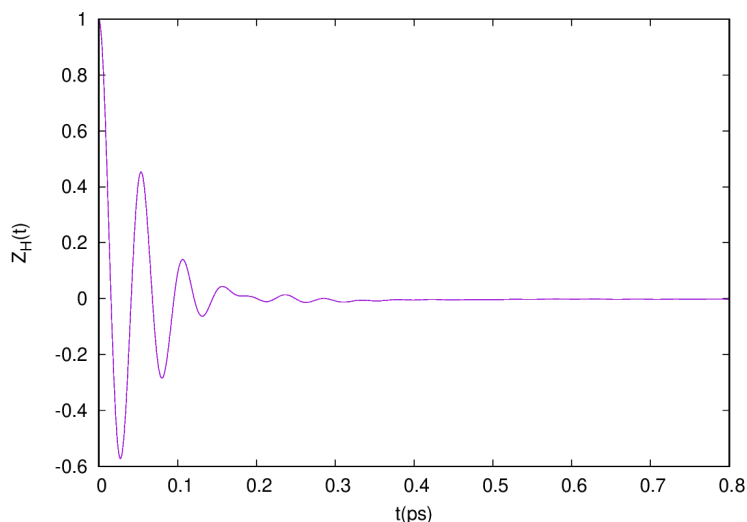


Slika 2.13: Autokorelacijske funkcije brzine, $Z(t)$ za tri agregatna stanja: plinovito (gas) - ljubičasta linija, tekuće (liquid) - zelena linija i kruto (solid) - plava linija.

Na Slici 2.14 prikazan je $Z(t)$ za H atom u tekućem etanolu. Izgledom odgovara funkciji karakterističnoj za tekuće stanje (eksponencijalno opada), no pored toga javljaju se i dodatne oscilacije zbog vibracija atoma. Spektralna gustoća $C(\omega)$ koja odgovara funkciji $Z(t)$ prikazana je na Slici 2.15. Maksimumi u $C(\omega)$ nalaze se na oko 200 cm^{-1} i oko 600 cm^{-1} : prvi maksimum odgovara kolektivnim vibracijama molekula etanola, dok je drugi maksimum vezan za unutarmolekularne vibracije H atoma.

2.8.3 Brownovo gibanje i generalizirana Langevinova jednadžba

Sada ćemo opisati gibanje jedne masivne čestice uronjene u sustav mnogo manjih i lakših čestica. Takvo gibanje se naziva Brownovo gibanje, po botaničaru Robertu Brownu koji je 1828. godine promatrao kretanje čestica peludi u vodi. Primijetio je da čestica peludi neko vrijeme miruje, a zatim brzo promijeni položaj u nasumično odabranom smjeru. To se danas naziva *nasumični hod* čestice, a prvi ga je objasnio Einstein. Tipično, radijus brownove čestice je između 1 nm i 500 nm. Njezino je gibanje mnogo sporije od okolnih čestica, a nastaje kao rezultat nasumičnih, brzih sudara s njima. U tom procesu nastaju dvije vremenske skale: jedna povezana sa sporom relaksacijom početne brzine brownove čestice (oko 10^{-3}s) i druga povezana s njezinim čestim sudarima s okolnim česticama (oko 10^{-12}s). Jednadžbu gibanja brownove čestice prvi je zapisao francuski fizičar Paul



Slika 2.14: Autokorelacijska funkcija brzine, $Z(t)$, H atoma u tekućem etanolu pri standardnim uvjetima tlaka i temperature.

Langevin (1872.-1946.) na sljedeći način:

$$m\mathbf{u}(t) = -m\xi\mathbf{u}(t) + \mathbf{R}(t) \quad (2.124)$$

gdje je $\mathbf{u}(t)$ brzina brownove čestice, m je njezina masa, a ξ koeficijent trenja s okolinom pa prvi faktor zdesna odgovara sili trenja koja djeluje na česticu i usporava je. $\mathbf{R}(t)$ je nasumična fluktuirajuća sila koja potječe od sudara s okolnim česticama. Zbog velike razlike u veličini brownove čestice i okolnih čestica, smijemo postaviti slijedeće pretpostavke. Prvo, srednja vrijednost nasumične sile je jednaka nuli:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (2.125)$$

te nasumična sila nije u korelaciji s brzinom, tj.

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{u} \rangle = 0, \quad t > 0 \quad (2.126)$$

Drugo, vrijedi da je korelacijsko vrijeme nasumične sile jako kratko, odnosno imamo

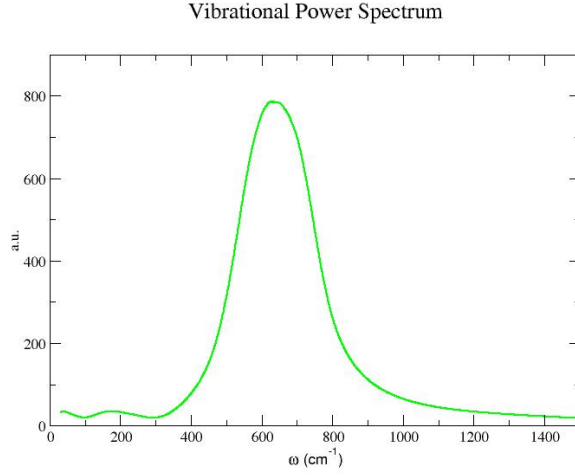
$$\langle \mathbf{R}(t+s) \cdot \mathbf{R}(s) \rangle = 2\pi R_0 \delta(t) \quad (2.127)$$

Iz prethodne jednadžbe slijedi da je spektralna gustoća nasumične sile konstantna:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R} \rangle e^{i\omega t} dt = R_0 \quad (2.128)$$

Rješenje jednadžbe 2.124 možemo zapisati kao:

$$m\mathbf{u}(t) = m\mathbf{u}(0)e^{-\xi t} + e^{-\xi t} \int_0^t e^{\xi s} \mathbf{R}(s) ds \quad (2.129)$$



Slika 2.15: Spektralna gustoća $C(\omega)$ H atoma u tekućem etanolu pri standardnim uvjetima tlaka i temperature.

Zatim ćemo kvadrirati i usrednjiti lijevu i desnu stranu, kako bismo dobili:

$$m^2 \langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = m^2 \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle e^{-2\xi t} + e^{-2\xi t} \int_0^t ds \int_0^t ds' e^{\xi(s+s')} \langle \mathbf{R}(s) \mathbf{R}(s') \rangle \quad (2.130)$$

U prethodnoj jednadžbi smo dobili isti oblik dvostrukog integrala kao u izvodu za Green-Kubo jednadžbu. Ako zapišemo $s' = s + \tau$, dobijemo slijedeći zapis:

$$m^2 \langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = m^2 \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle e^{-2\xi t} + 2e^{-2\xi t} \int_0^t ds e^{2\xi s} \int_0^{t-s} d\tau e^{\tau\xi} \langle \mathbf{R}(s) \mathbf{R}(s + \tau) \rangle \quad (2.131)$$

$$= m^2 \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle e^{-2\xi t} + \frac{1}{2\xi} (1 - e^{-2\xi t}) \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{R}(0) \mathbf{R}(\tau) \rangle \quad (2.132)$$

$$= m^2 \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle e^{-2\xi t} + \frac{\pi R_0}{\xi} (1 - e^{-2\xi t}) \quad (2.133)$$

Ovdje smo iskoristili jednadžbu 2.126 i 2.127. Ako uzmemo limit $t \rightarrow \infty$, brownova čestica dolazi u termalnu ravnotežu s ostatkom sustava pa je $\langle |\mathbf{u}(\infty)|^2 \rangle = 3k_B T/m$. Iz jednadžbe 2.133 tada možemo izračunati koeficijent trenja:

$$\xi = \frac{\pi\beta R_0}{3m} = \frac{\beta}{3m} \int_0^\infty \langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R} \rangle dt \quad (2.134)$$

Jednadžba 2.134 je primjer fluktuacijsko-disipacijskog teorema te ukazuje na vezu između sile trenja i nasumične sile. To nije iznenađujuće ako

uzmemo u obzir da brownova čestica doživljava veliki broj sudara s drugima što uzrokuje pojavu nasumične sile koja usporava njezino gibanje.

Izvedimo izraz za srednje kvadratno odstupanje $\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle$ brownove čestice koja se u početnom trenutku $t = 0$ nalazi u ishodištu $\mathbf{r} = 0$. Ako pomnožimo jednadžbu 2.124 s $\mathbf{r}(t)$ i iskoristimo izraze:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} r^2 \quad (2.135)$$

$$\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{u}} = \mathbf{r} \cdot \ddot{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} r^2 - u^2 \quad (2.136)$$

dobit ćemo sljedeći rezultat:

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2}{dt^2} |\mathbf{r}(t)|^2 + \frac{1}{2} \xi m \frac{d}{dt} |\mathbf{r}(t)|^2 = m |\mathbf{u}(t)|^2 + \mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{R}(t) \quad (2.137)$$

Ako usrednjimo prethodni rezultat, dobijemo sljedeće:

$$\frac{d^2}{dt^2} |\mathbf{r}(t)|^2 + \xi \frac{d}{dt} |\mathbf{r}(t)|^2 = \frac{6k_B T}{m} \quad (2.138)$$

Ovdje smo iskoristili pretpostavku da je brownova čestica u termalnoj ravnoteži $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$ te činjenicu da je položaj nekoreliran sa silom $\langle \mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{R}(t) \rangle = 0$. Početni uvjeti za jednadžbu 2.138 su:

$$\langle |\mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 0 \quad (2.139)$$

$$\left. \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle \right|_{t=0} = 2 \langle \mathbf{r}(0) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle = 0 \quad (2.140)$$

Rješenje jednadžbe 2.138 je:

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{\xi m} \left(t - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} e^{-\xi t} \right) \quad (2.141)$$

Za vrlo kratka vremena, $\xi t \ll 1$, rješenje odgovara gibanju slobodne čestice:

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle \approx \left(\frac{3k_B T}{m} t^2 \right) = \langle u^2 \rangle t^2 \quad (2.142)$$

Za jako dugačka vremena $\xi t \gg 1$, rješenje postaje:

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle \approx \left(\frac{6k_B T}{\xi m} \right) t \quad (2.143)$$

Ako usporedimo ovaj izraz s jednadžbom 2.113 dobijemo Einsteinov rezultat za difuzijski koeficijent:

$$D = \frac{k_B T}{\xi m} \quad (2.144)$$

Ako jednadžbu 2.124 pomnožimo s $\mathbf{u}(0)$ i usrednjimo, dobijemo rezultat za autokorelacijsku funkciju brzine brownove čestice, $t \geq 0$:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle = \left(\frac{k_B T}{m} \right) e^{-\xi t} \quad (2.145)$$

3

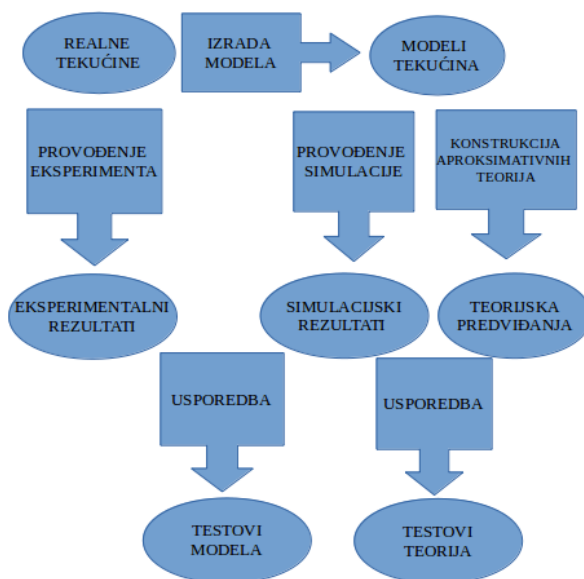
Računalne simulacije

"Computer science is not as old as physics; it lags by a couple of hundred years. However, this does not mean that there is significantly less on the computer scientist's plate than on the physicist's: younger it may be, but it has had a far more intense upbringing!"

– Richard P. Feynman

Računalne simulacije predstavljaju važan alat u analizi strukturnih i dinamičkih svojstava različitih fizikalnih sustava. Krucijalna je njihova uloga u rješavanju problema iz statističke mehanike, koji bi inače bili riješivi metodama aproksimacije ili ih čak ne bi ni bilo moguće riješiti. Rezultati računalnih simulacija omogućavaju testiranje određenih teorija, ali i direktnu usporedbu s eksperimentalnim rezultatima pa ih se zato često naziva i "računalnim eksperimentom". Uz to, one omogućavaju direktan uvid u mikroskopske detalje sustava, kao što su primjerice međučestične interakcije, te ih dovode u vezu s makroskopskim svojstvima (jednadžba stanja, transportni koeficijent, itd.). Treba napomenuti i to da je u simulacijama moguće postići ekstremne vrijednosti temperature i tlaka, što bi u stvarnosti bilo vrlo teško ili čak nemoguće. Tako je mnoge fizikalno-kemijske procese, kao što je djelovanje enzima ili ionska vodljivost, mnogo lakše ispitati u simulacijama nego eksperimentalno. Na Slici 3.1 prikazana je veza između eksperimenta, teorije i računalne simulacije.

Možemo ih podijeliti u dvije glavne kategorije: simulacije molekularne dinamike (MD) i Monte Carlo (MC) simulacije. U ovom ćemo se poglavlju baviti simulacijama molekularne dinamike te ćemo u kratkim crtama objasniti osnovne principe rada. Većinom ćemo se oslanjati na udžbenik "Computer simulations of liquids" [2] pa se čitatelje upućuju na tu knjigu ukoliko žele znati više.

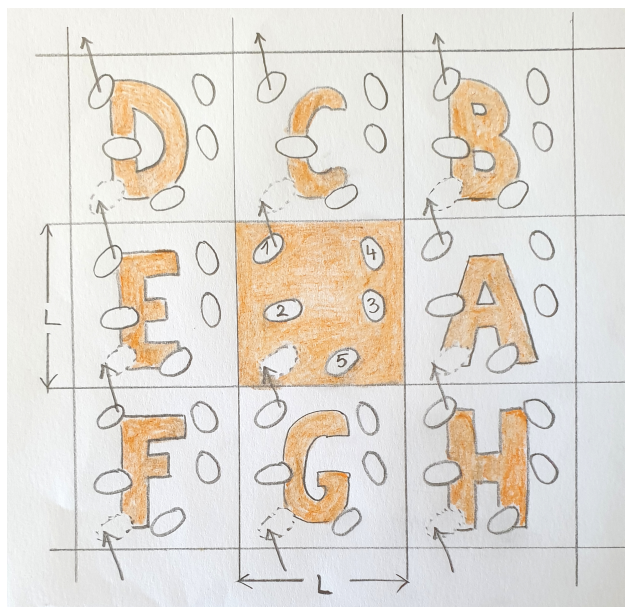


Slika 3.1: Shematski prikaz veze između eksperimenta, teorije i računalnih simulacija.

3.1 Periodični rubni uvjeti

U računalnim simulacijama može sudjelovati ograničen broj molekula, koji je svakako daleko manji od Avogadrovog broja ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$), a danas su najčešće simulacije s nekoliko desetaka tisuća atoma (ili molekula). (Naravno da ovdje postaje ključna brzina računala i dostupna memorija za pohranu velikog broja podataka.) Stoga, treba voditi računa o utjecaju granica simulacijske kutije (zidova) jer na čestice u blizini zidova djeluju znatno drugačije sile od onih koje djeluje na čestice daleko od njih. Taj se problem rješava korištenjem tzv. periodičnih rubnih uvjeta. U osnovi se radi o tome da se oko centralne simulacijske kutije naprave njezine replike (identične kopije) u svim smjerovima kako bi se dobila beskonačno velika mreža. Tijekom simulacije, čestica će napustiti centralnu kutiju, a njezina će se kopija pomaknuti u istom smjeru u svakoj od susjednih kutija.

Dakle, kako čestica napusti kutiju, tako će jedna od njezinih kopija ući u tu kutiju s nasuprotne stranice (vidi Sliku 3.2). Budući da kutija nema zidova, tako nema ni njezinog međudjelovanja s česticama. Nije potrebno čuvati koordinate svih čestica u svim kutijama, nego samo onih u centralnoj. Međutim, nameće se pitanje: možemo li smatrati da je beskonačno velik sustav sastavljen od replika, u osnovi malog, sustava, dobar model za reprezentaciju makroskopskog sustava? Odgovor na ovo pitanje ovisi o osobinama samog sustava i o doseg u međučestičnih interakcija. U slučaju Lennard-Jones fluida, ako je simulacijska kutija dovoljno velika (duljina



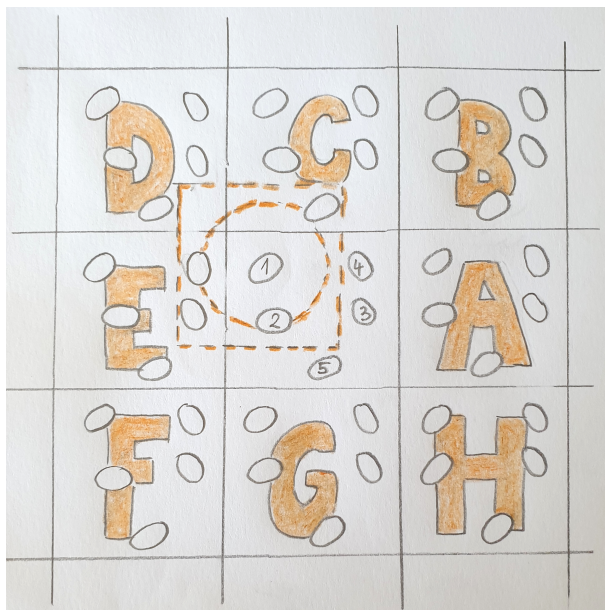
Slika 3.2: Shematski prikaz periodičnih rubnih uvjeta. Narančasto obojena kutija je centralna, a njezine identične kopije su označene slovima od A do H.

brida $L \approx 6\sigma$), onda neće biti interakcije čestice s njezinim kopijama iz susjednih kutija, odnosno bit će sačuvana isotropnost sustava. Zato se kod dugodosežnih potencijala (između iona i/ili polarnih molekula) koriste složenije metode.

Nadalje, periodični rubni uvjeti onemogućavaju pojavu fluktuacija dugih valnih duljina. Ako je duljina brida kutije L , to znači da neće biti moguće “uhvatiti” fluktuacije u gustoći čestica koje su veće od L . Zato ne možemo napraviti simulaciju tekućine u blizini kritične točke, gdje se javljaju makroskopske fluktuacije. Ta se pojava u termodinamici naziva kritična opalescencija - fluktuacije postaju usporedive s valnom duljinom vidljive svjetlosti, događa se difrakcija na tekućini pa ona, od prozirne, poprima “mliječnu” boju. Ima još primjera u kojima se periodični rubni uvjeti ne bi trebali koristiti (termodinamički prijelazi prvog reda, prijelazi u fazama kod tekućih kristala, itd.) Unatoč ovim primjerima, u praksi se pokazalo da periodični rubni uvjeti imaju malo utjecaja na ravnotežne termodinamičke veličine i strukturna svojstva fluida daleko od faznih prijelaza te u kojima čestice djeluju kratko-dosežnim interakcijama. Zbog svoje geometrijske jednostavnosti, najčešće se koristi kubična simulacijska kutija, odnosno kocka.

3.2 Izračun potencijalne energije u simulaciji

Jedan od glavnih zadataka u bilo kojoj računalnoj simulaciji (MD ili MC) je izračun ukupne potencijalne energije pojedine konfiguracije čestica (molekula). Razmotrimo kako bismo izračunali ukupnu silu koja djeluje na molekulu 1 sa Slike 3.2, odnosno potencijalnu energiju svih parova koji uključuju molekulu 1. Ako je u kutiji ukupno N molekula, tada imamo ukupno $N - 1$ članova u sumi. Međutim, trebamo uključiti i sve interakcije između molekule 1 i slika u susjednim kutijama (i_A , i_B , itd.) pa tako dolazimo do beskonačnog broja članova, što nije moguće izračunati u praksi. Zato se koristi aproksimacija koju nazivamo pravilo minimalne slike (*eng. minimum image convention*). Oko molekule 1 nacrtajmo kutiju iste veličine i oblika kao što je naša originalna kutija. Molekula 1 međudjeluje sa svim molekulama čiji centri leže unutar ovog prostora, odnosno sa najbližim periodičnim slikama ostalih $N - 1$ molekula.



Slika 3.3: Shematski prikaz izračuna potencijalne energije u simulaciji. Oko molekule 1 nacrtana je kružnica radijusa r_c pa se računaju samo doprinosi unutar kružnice.

Na Slici 3.3, molekula 1 međudjeluje s molekulama 2, 3_E, 4_E i 5_C. Prema ovom pravilu, izračun potencijalne energija uključuje sumu od ukupno $\frac{1}{2}N(N-1)$ članova, što je još uvijek prilično veliko (pogotovo za veliki broj čestica). Stoga se koristi još jedna aproksimacija. Budući da najveći doprinos potencijalnoj energiji dolazi od najbližih susjeda, obično se primjenjuje sferni cut-off r_c oko promatrane molekule. To znači da je potencijalna energija para molekula $U(r) = 0$, ako je $r > r_c$. Iscrtkani krug na Slici 3.3 pred-

stavlja cut-off, što znači da molekule 2 i 4_E djeluju silom na molekulu 1, dok to nije slučaj za molekule 3_E i 5_E jer njihovi centri ne upadaju unutar iscrtkanog područja. Odabir r_c treba biti dovoljno velik (ne veći od $\frac{L}{2}$, zbog pravila minimalne slike), tako da je zanemareni doprinos energiji zapravo mala korekcija u odnosu na rezultat. Primjerice, u simulaciji Lennard-Jones fluida, za $r_c = 2.5\sigma$, korekcija energije iznosi 5 – 10% ukupne vrijednosti. Ipak, ako računamo termodinamička svojstva bilo kojeg fizikalnog sustava, sa i bez ove aproksimacije, rezultat će biti različit pa treba uzeti u obzir i korekciju zbog dugodosežnih interakcija.

3.3 Metode konačnih razlika

Osnova MD simulacije je rješavanje jednadžbi gibanja, odnosno ukupno $3N$ diferencijanih jednadžbi drugog reda. One se moraju riješiti numerički, tj. metodama konačnih razlika, što neizbježno vodi do grešaka u trajektorijama čestica. Jedan od najjednostavnijih i najuspješnijih algoritama je tzv. Verletov algoritam. Neka su $\mathbf{r}_i(t)$, $\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{v}_i(t)$ i $\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{a}_i(t)$ koordinate, brzina i akceleracija čestice i u vremenu t , redom. Tada se koordinate u vremenu $t \pm \Delta t$ mogu napisati preko razvoja u Taylorov red po t oko $\mathbf{r}_i(t)$:

$$\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) \pm \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t) \pm \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.1)$$

Ako zbrojimo ova dva razvoja, dobijemo rezultat za koordinate u idućem trenutku $t \pm \Delta t$

$$\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) = -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m} \mathbf{F}_i(t) \quad (3.2)$$

gdje je $\mathbf{F}_i(t)$ ukupna sila koja djeluje na česticu i u vremenu t . Greška u procjeni koordinata stoga je reda veličine Δt^4 .

Ako oduzmemo dva razvoja u 3.1, dobit ćemo procjenu brzine čestice i u vremenu t :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)] \quad (3.3)$$

Greška u procjeni brzine je reda veličine Δt^2 . Primijetimo kako za određivanje položaja u jednadžbi 3.2 ne trebamo znati kolika je brzina, nego samo sila $\mathbf{F}_i$.

Postoji više varijanti Verletovog algoritam, a jedan od njih naziva se Verlet po brzinama (*eng. velocity Verlet*). U njemu se koordinate dobiju raspisivanjem samo pozitivne sume u Taylorovom razvoju 3.1

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t) \quad (3.4)$$

, a brzina se dobije kao

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t [\mathbf{a}_i(t + \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)] \quad (3.5)$$

Primijetimo da se položaj i brzina čestice računaju za isti vremenski trenutak, za razliku od klasičnog Verletovog algoritma. Greška u procjeni položaja i brzina u ova dva algoritma je jednaka, ali kod Verleta po brzinama nije potrebno čuvati brzinu u svakom vremenskom koraku pa je računalno prihvatljivija. Standardna shema ovog algoritma izgleda ovako:

1. Izračunaj: $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t$
2. Izračunaj: $\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t$
3. Izvedi $\mathbf{a}_i(t + \Delta t)$ iz interakcijskog potencijala pomoću $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$
4. Izračunaj: $\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t + \Delta t)\Delta t$.

Jedan od često korištenih algoritama je i tzv. “leap-frog” Verlet algoritam koji je definiran na način:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (3.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \mathbf{a}_i(t) \quad (3.7)$$

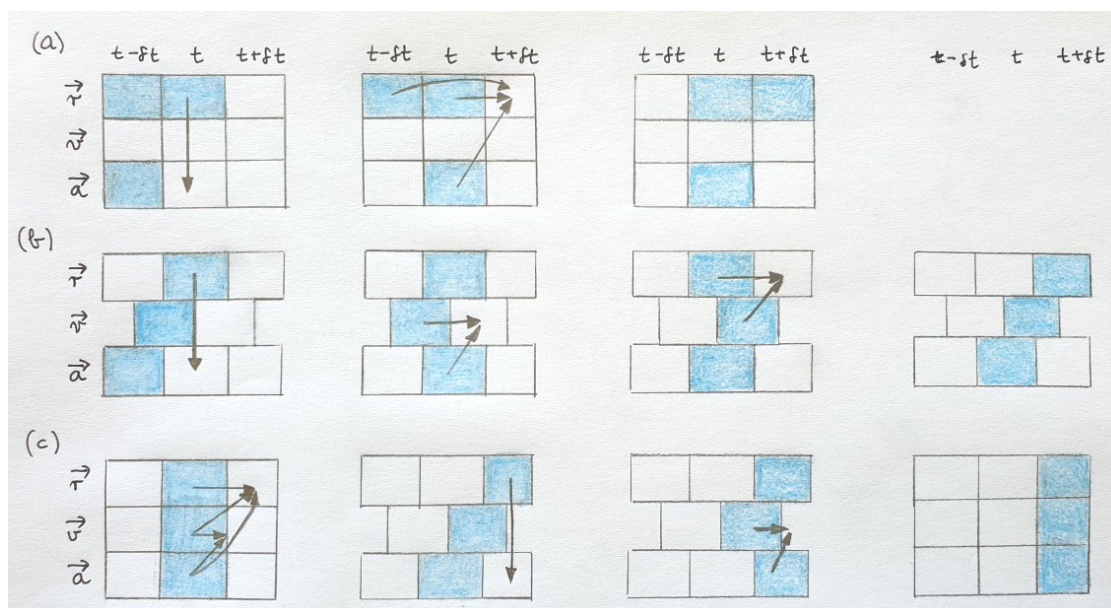
Algoritam čuva samo koordinate $\mathbf{r}_i(t)$, akceleracije $\mathbf{a}_i(t)$ i brzine $\mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t)$. Ime algoritma dolazi od činjenice da brzine “skaču preko” koordinata kako bi se izračunale brzine u sljedećem polu-koraku, $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)$. Brzine u trenutku t računaju se preko izraza

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (3.8)$$

Na Slici 3.4 shematski su prikazana sva tri opisana algoritma, u uzastopnim vremenskim intervalima. U plavim kućicama su označene veličine koje su sačuvane u toku algoritma.

Originalni Verletov algoritam i njegove varijante zadovoljavaju sljedeće uvjete uspješnog simulacijskog algoritma:

1. Brzi su i traže malo računalne memorije;
2. Dozvoljavaju dovoljno dugačak vremenski korak Δt ;
3. Daju trajektoriju gotovo identičnu klasičnoj trajektoriji (egzaktnog rješenja jednadžbi gibanja);
4. Zadovoljavaju zakone sačuvanja energije i količine gibanja te su reverzibilni u vremenu;



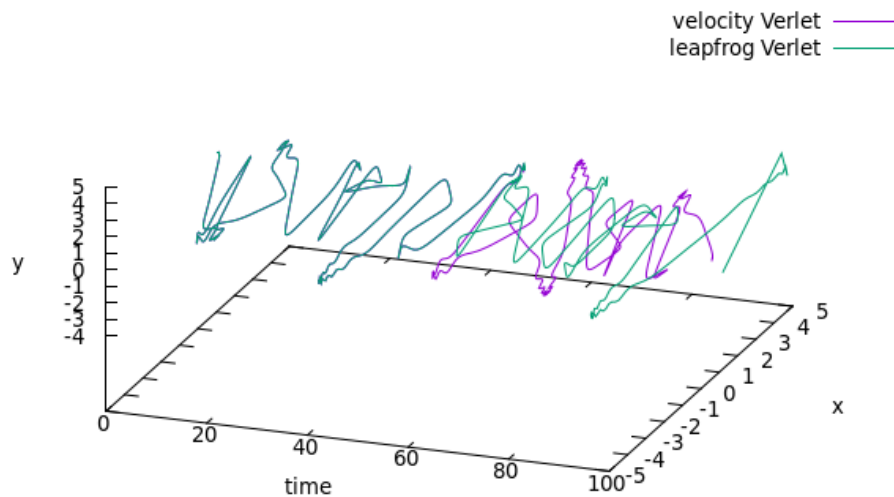
Slika 3.4: Različiti oblici algoritma za metodu konačnih razlika: (a) originalna Verletova metoda, (b) "Leap-frog" metoda, (c) Velocity Verlet metoda. U svakom od slučajeva, prikazani su uzastopni vremenski intervali, a veličine koje su sačuvane su naznačene plavim kućicama.

5. Jednostavni su i lako ih je programirati.

Međutim, svi uvjeti nisu jednako važni. Primjerice, vrlo je važno da možemo koristiti dovoljno dugačak vremenski korak Δt , kako bi broj integracijskih koraka bio prihvatljiv. (Ipak, ne smijemo koristiti prevelik Δt jer to nužno vodi k velikom odstupanju od klasične trajektorije). Stabilnost i točnost nekog algoritma usko su povezane s pogreškama koje on generira. Svaki algoritam u sebi sadrži malu aproksimaciju, tako da s vremenom dolazi do akumulacije pogrešaka što za posljedicu ima divergenciju od prave trajektorije. Na Slici 3.5 je prikazano kako se dvije trajektorije generirane različitim algoritmima nakon dovoljno dugo vremena počinju razlikovati.

Vrlo je važan uvjet očuvanja energije, što znači da trajektorije čestica trebaju biti na hiperpovršini konstantne energije u faznom prostoru kako bi se osiguralo usrednjenje po mikrokanonskom ansamblu. Ovaj uvjet je narušen za veće Δt , pa je osobina uspješnog algoritma očuvanje energije do zadovoljavajuće preciznosti, uz dovoljno velik vremenski korak.

U slučaju simulacije tekućeg argona, na primjer, taj vremenski korak je oko 10^{-14} s, a dovoljno dugačka simulacija traje oko $10^5 \Delta t$, što odgovara vremenu od 10^{-9} s. Ako se atom argona aproksimira krutom sferom dijametra 3.4 Å, onda prosječno vrijeme između sudara dvaju sfera u tekućem argonu blizu trojne točke iznosi oko 10^{-13} s. Dakle, vremenski korak mora biti oko jedan



Slika 3.5: Usporedba trajektorija čestice generirane algoritmom Verlet po brzinama (ljubičasta linija) i leapfrog Verlet (zelena linija). Nakon oko polovine ukupnog broja koraka, trajektorije se počnu razlikovati. Simulacije uključuju jednu česticu na koju djeluje potencijal oblika $U(x, y) = x^2 y^2 (x^2 + y^2)$.

red veličine manji od prosječnog vremena između sudara čestica kako bi energija bila očuvana.

Očuvanje količine gibanja je također važno, no taj je uvjet lako zadovoljiti, za razliku od očuvanja energije. Konačno, jednostavnost algoritma podrazumijeva čuvanje manjeg broja koordinata, brzina, itd., ali i lakoću njegove implementacije. Osim spomenutih, postoje i drugi algoritmi, poput algoritma prediktor-korektor, čiji detaljniji opis možemo pronaći u drugim izvorima.

3.3.1 Lyapunova nestabilnost

Kako bismo dokazali veliku osjetljivost trajektorija na male razlike u početnim uvjetima, razmotrimo sljedeći primjer. Neka su položaji N čestica sustava zadani kao funkcije početnih položaja i količina gibanja u trenutku $t = 0$:

$$\mathbf{r}(t) = f[\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0); t]. \quad (3.9)$$

Ako su početni uvjeti malo promjenjeni, primjerice početne količine gibanja su izmjenjene za mali iznos ϵ , tada položaji postaju:

$$\mathbf{r}'(t) = f[\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0) + \epsilon; t]. \quad (3.10)$$

Označit ćemo razliku između $\mathbf{r}(t)$ i $\mathbf{r}'(t)$ s $\Delta\mathbf{r}(t)$. Za dovoljno mala vremena t , $\Delta\mathbf{r}(t)$ je linearna funkcija od ϵ , no za veća vremena vrijedi izraz:

$$|\Delta\mathbf{r}(t)| \propto \epsilon e^{\lambda t}. \quad (3.11)$$

Navedeni izraz se naziva Lyapunova nestabilnost, a eksponent λ se naziva Lyapunov eksponent. Pretpostavimo da želimo odrediti gornju granicu $\Delta\mathbf{r}(t) = \Delta_{max}$ na nekom intervalu $0 < t < t_{max}$ i zanima nas koliko je početno odstupanje ϵ . Iz izraza 3.11 dobijemo:

$$\epsilon \propto \Delta_{max} e^{-\lambda t_{max}}. \quad (3.12)$$

Iz ovoga zaključujemo kako pogreška u početnim uvjetima opada eksponencijalno s duljinom simulacije, t_{max} .

3.4 Dinamika molekularnih sustava

Jednadžbe gibanja krutog tijela možemo riješiti na jedna od dva načina: prvi uključuje podjelu na koordinate centra mase i unutarnje koordinate, a drugi se temelji na metodi Lagrangeovih multiplikatora. Detaljnije ćemo se pozabaviti potonjim pristupom. Uzmimo za primjer troatomnu molekulu u kojoj je svaki od atoma (1, 2 i 3) mase m , a svaka od međuatomskih veza je dugačka L , kao što prikazuje Slika 3.6. Tada se geometrija molekule može zadati preko tri funkcije veze, σ_{ij} , oblika

$$\sigma_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|^2 - L^2 = 0 \quad (3.13)$$

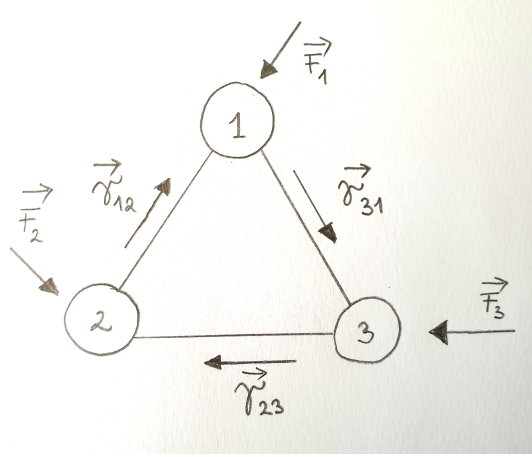
, gdje je $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$. Ukupna sila na atom 1 u trenutku t zapravo je suma tri člana: sile koja je posljedica međudjelovanja s drugim molekulama, $\mathbf{F}_i(t)$, sile veze koja osigurava fiksnu duljinu vektora $\mathbf{r}_{12}$, $\gamma_{12}(t)$ te sile veze koja osigurava fiksnu duljinu između atoma 1 i 3, $\gamma_{13}(t)$. Na isti način se napiše ukupna sila na preostala dva atoma. Sile veze su kolinearne s vektorima veze, a prema III. Newtonovom zakonu vrijedi $\gamma_{ij} = -\gamma_{ji}$ pa možemo zapisati $\gamma_{ij} = \lambda_{ij}\mathbf{r}_{ij}$, gdje je λ_{ij} vremenski ovisna skalarna veličina, za koju vrijedi $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$.

Konačno, jednadžbe gibanja za tri atoma u molekuli postaju:

$$\begin{aligned} m\ddot{\mathbf{r}}_1 &= \mathbf{F}_1(t) + \lambda_{12}\mathbf{r}_{12}(t) + \lambda_{13}\mathbf{r}_{13}(t) \\ m\ddot{\mathbf{r}}_2 &= \mathbf{F}_2(t) - \lambda_{12}\mathbf{r}_{12}(t) + \lambda_{23}\mathbf{r}_{23}(t) \\ m\ddot{\mathbf{r}}_3 &= \mathbf{F}_3(t) - \lambda_{13}\mathbf{r}_{13}(t) - \lambda_{23}\mathbf{r}_{23}(t) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ako prethodni izraz kombiniramo s izrazom 3.13, onda za ukupnu silu veze na atom i , $\mathbf{G}_i$ možemo zapisati

$$\mathbf{G}_i = -\sum_{j \neq i} \lambda_{ij} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.15)$$



Slika 3.6: Shematski prikaz sila koje djeluju na atome u troatomnoj molekuli. Sila $\mathbf{F}_i$ je ukupna međumolekularna sila na atom i , a γ_{ij} je sila koja omogućava fiksnu vezu među atomima i i j .

Rješenje jednadžbi 3.14 u trenutku $(t + \Delta t)$ dobijemo kao:

$$\mathbf{r}_1(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_1(t + \Delta t) + \left(\Delta t^2 / m \right) [\lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t)] \quad (3.16)$$

$$\mathbf{r}_2(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_2(t + \Delta t) + \left(\Delta t^2 / m \right) [-\lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t)]$$

$$\mathbf{r}_3(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_3(t + \Delta t) + \left(\Delta t^2 / m \right) [-\lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t) - \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t)]$$

, gdje su $\mathbf{r}'_i(t + \Delta t)$ predviđene tj. nekorrigirane koordinate atoma i .

Kako bi uvjet 3.13 bio zadovoljen u idućem vremenskom koraku $(t + \Delta t)$, treba izračunati Lagrangeove multiplikatore λ_{12} , λ_{13} i λ_{23} iz sljedećeg izraza:

$$\sigma_{ij}(t + \Delta t) = |\mathbf{r}_{ij}(t + \Delta t)|^2 - L^2 = 0, \quad (3.17)$$

za svaki par atoma i i j .

Znači da moramo riješiti sustav triju nelinearnih jednadžbi:

$$\sigma_{ij}(t + \Delta t) = \left| \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}'_j(t + \Delta t) + \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} \frac{(\Delta t)^2}{m} \left[\frac{\partial \sigma_{ij}(t)}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \sigma_{ij}(t)}{\partial \mathbf{r}_j} \right] \right|^2 - L^2 = 0. \quad (3.18)$$

Općenito, sustav od n nelinearnih jednadžbi se rješava tzv. Newton-Raphsonovom metodom u kojoj se vektor rješenja λ korigira pomoću:

$$\lambda^{(l+1)} \leftarrow \lambda^{(l)} - \mathbf{J}^{-1} \sigma(t + \Delta t), \quad (3.19)$$

gdje je matrica $\mathbf{J}$ jakobijan jednadžbi 3.18:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_2} & \cdots & \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_n} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_2} & \cdots & \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \sigma_n}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_n}{\partial \lambda_2} & \cdots & \frac{\partial \sigma_n}{\partial \lambda_n} \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

, a n je ukupni broj atoma u molekuli. Rješenje za nepoznate funkcije $\lambda(t)$ se dobije iterativnim putem, uz početnu pretpostavku $\lambda^{(0)} = 0$, nakon čega se izračuna jakobijan $\mathbf{J}$ i novi set $\lambda^{(l)}$ pomoću izraza 3.20. U svakoj iteraciji, položaji atoma se korigiraju pomoću izraza:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow \mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} (\Delta t)^2 m_i^{-1} \quad (3.21)$$

Spomenuta procedura se ponavlja sve dok rješenja jednadžbi, $\sigma_{ij}(t + \Delta t)$ ne postignu konvergenciju.

Ova metoda je posebno korisna jer se može primijeniti na sve tipove molekula (fleksibilne i rigidne). Tako se odgovarajući skup uvjeta za fiksne kuteve i veze unutar molekule može primijeniti na djelomično fleksibilnu lančanu molekulu, čime se osigurava torziono gibanje i savijanje molekule. No, ipak nije moguće postići sve (eksperimentalno potvrđene) vibracije molekule. Za velike poliatomne molekule, s brojem veza n , rješenje jedn. oblika 3.19 uključuje inverziju matrice $n \times n$ nakon svakog koraka. Međutim, ako pretpostavimo da uvjet veze vrijedi samo za najbliže susjede u molekuli, tada će taj problem biti jednostavniji i možemo koristiti specijalne metode inverzije. Alternativni pristup je da prolazimo kroz uvjete veze jedan po jedan i pojedinačno namještamo koordinate, ponavljajući postupak sve dok svi uvjeti veze ne budu zadovoljeni. Ta je metoda poznata pod nazivom SHAKE i često se koristi za simulacije velikih molekula. Postoji i LINCIS algoritam, koji je brži i stabilniji od SHAKE-a, no ima i neka ograničenja.

3.5 Monte Carlo simulacije

Monte Carlo (MC) simulacije, za razliku od MD simulacija koje su potpuno determinističke, su stohastične prirode (kao što im i ime sugerira). Početak MC, kao i MD simulacije, uključuje sustav od N čestica u kutiji, čije početne položaje poznajemo, kao i sve interakcije među njima. Tada se u toku simulacije generira set različitih konfiguracija tog sustava, tako da se čestica po čestica pomiče za određeni pomak. Pritom se ne sačuva svaka od novih konfiguracija, nego samo neke. Uvjet “prihvatanja”, tj. “odbijanja” nekog pomaka temelji se na gustoći vjerojatnosti koja odgovara određenom ansamblu. Tada se srednja vrijednost bilo koje fizikalne veličine koja je funkcija

koordinata čestica nađe usrednjenjem preko tog skupa konfiguracija. Budući da brzine, odnosno količine gibanja ne ulaze u MC simulaciju, ograničeni smo na izračun isključivo statičkih veličina, kao što je primjerice radijalna distribucijska funkcija.

3.5.1 Teorija Markovljevog procesa

Osnova MC simulacije je teorija Markovljevog procesa. Pretpostavimo da postoji niz slučajnih varijabli. Pod imenom “varijabla” podrazumijevamo skup svih koordinata čestica u konfiguracijskom prostoru pa je, umjesto “vrijednosti varijable” u nekoj točki niza, uobičajeno u statističkoj mehanici reći da sustav zauzima određeno stanje u toj točki. Niz stanja se naziva Markovljev lanac, ako je vjerojatnost pronalaska sustava u stanju n u “vremenu” $(t + 1)$ ovisna isključivo o stanju sustava u prethodnom vremenu t . Nije, dakle, važno kako je sustav došao do tog stanja. (Ovdje treba naglasiti da nema pojave realnog, tj. fizikalnog vremena.) Neka je $q_n(t)$ vjerojatnost da je sustav u stanju n u vremenu t . Tada za Markovljev proces vrijedi

$$q_n(t) = \sum_m p_{nm} q_m(t-1) \quad (3.22)$$

, gdje je p_{nm} vjerojatnost prijelaza iz stanja m u stanje n te je $\sum_n p_{nm} = 1$. Ako koristimo vektorski zapis, $\mathbf{q} \equiv \{q_n(t)\}$ i $\mathbf{p} \equiv \{p_{nm}(t)\}$, onda prethodni izraz postaje

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}(t-1) \quad (3.23)$$

Jedn. 3.23 možemo raspisati tako da dodemo do početne distribucije $\mathbf{q}(0)$

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{p} \cdot \dots \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}(0) \equiv \mathbf{p}^t \cdot \mathbf{q}(0) \quad (3.24)$$

, gdje je $\mathbf{p}^t \equiv \{p_{nm}^{(t)}\}$ rezultat produkta vektora $\mathbf{p}$ ukupno t puta. Za Markovljev lanac kažemo da je ergodičan, ako se svako stanje sustava može zauzeti iz bilo kojeg drugog stanja, unutar konačnog broja koraka. Matematički gledano, to znači da su svi elementi matrice $\mathbf{p}^t$ različiti od nule za neki konačni t . Za ergodičan Markovljev lanac postoji limes

$$\Pi_n = \lim_{t \rightarrow \infty} p_{nm}^{(t)} q_m(0) \quad (3.25)$$

i identičan je za sva stanja m . To znači da postoji granična (ravnotežna) distribucija vjerojatnosti $\Pi \equiv \{\Pi_n\}$ koja je neovisna o početnoj distribuciji $\mathbf{q}(0)$. Kada je ostvarena ravnotežna distribucija stanja u lancu, tada ona uvijek vrijedi, odnosno

$$\Pi_n = \sum_m p_{nm} \Pi_m \quad (3.26)$$

Za simulaciju u NVT ansamblu, uvjet ravnoteže je postignut kada je ravnotežna distribucija jednaka Boltzmannovom faktoru za sva stanja, tj.

$$\Pi_n = e^{-\beta U_N(n)} \quad (3.27)$$

Također treba vrijediti i uvjet mikroskopske reverzibilnosti

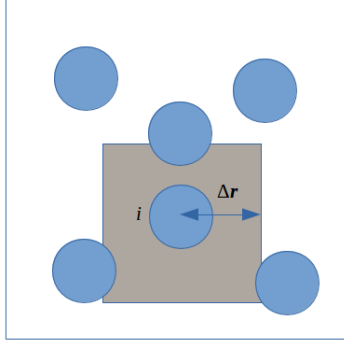
$$\Pi_m p_{mn} = \Pi_n p_{nm} \quad (3.28)$$

Prvu matricu prijelaza koja zadovoljava 3.28 predložio je Metropolis sa suradnicima [9] pa ćemo opisati tu proceduru.

Pretpostavimo da se sustav u nekom trenutku nalazi u stanju m . Ako se nasumično odabrana čestica pomakne za određeni pomak, tj. $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}$, onda će sustav biti u novom stanju n . Na Slici 3.7 ilustriran je pomak nasumično odabrane čestice za određeni $\Delta\mathbf{r}$. Nadalje, matricu prijelaza između dva stanja $\{p_{nm}\}$ možemo definirati kao

$$\begin{aligned} p_{nm} &= \alpha_{nm}, \quad \text{ako je } \Pi_n \geq \Pi_m, \\ &= \alpha_{nm} \frac{\Pi_n}{\Pi_m}, \quad \text{ako je } \Pi_n < \Pi_m \end{aligned} \quad (3.29)$$

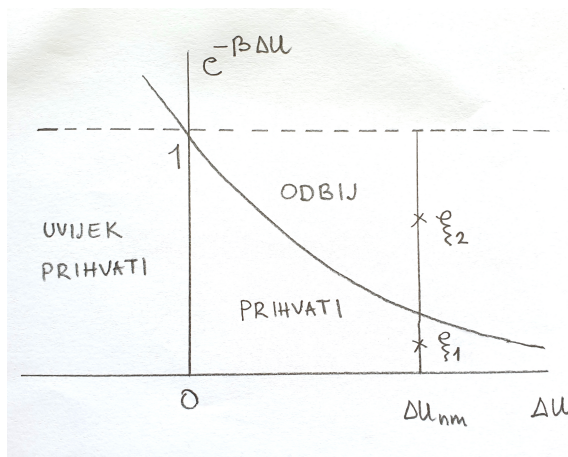
gdje je α_{nm} vjerojatnost odabira stanja n . Također vrijedi $p_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} p_{nm}$. To u praksi znači da se pomak prihvaća, ako za ukupnu energiju interakcije vrijedi $U_N(n) \leq U_N(m)$.



Slika 3.7: Stanje n dobije se iz stanja m pomakom atoma i s uniformnom vjerojatnošću u bilo koju točku u sivom području.

Ako je $U_N(n) > U_N(m)$, onda se definira vjerojatnost $p_{nm} = e^{-\beta \Delta U_N} = e^{-\beta(U_N(n) - U_N(m))}$. Zatim se generira pseudonasumičan broj¹ između 0 i 1:

¹Pseudonasumični brojevi su brojevi koje generira računalo na temelju nekog matematičkog algoritma. Budući da je to deterministički proces, ti brojevi nisu "pravi" nasumični brojevi.



Slika 3.8: Shematski prikaz prihvaćanja, odnosno odbijanja MC pomaka.

ako je taj broj manji od p_{nm} , onda se pomak prihvaća. U slučaju odbijanja pomaka, sustav ostaje u “starom” stanju, koje se zapravo tretira kao novo stanje u lancu. Ta je procedura skicirana na Slici 3.8. U sustavu krutih sfera, pomak je odbijen jedino u slučaju ako se dogodi preklapanje između dviju sfera. MC pomak $\Delta \mathbf{r}$ ne smije biti premali jer je onda veliki broj prihvaćenih stanja pa se fazni prostor istražuje presporo. S druge strane, ne smije biti ni prevelik jer postoji opasnost da sustav bude predugo u istom stanju. Obično se $\Delta \mathbf{r}$ tijekom simulacije namješta tako da otprilike 50% stanja bude prihvaćeno, a 50% odbijeno.

Spomenuta metoda se na sličan način realizira i u ostalim ansamblima, a jedina je razlika u funkciji gustoće vjerojatnosti i načinu na koji se generiraju nova stanja. U izotermalno-izobarnom ansamblu, nasumični pomaci čestica moraju se ostvariti zajedno s nasumičnim promjenama u volumenu sustava, dok u velekanonskom ansamblu, pomaci moraju uključiti još i nasumično umetanje ili brisanje čestica. Kod molekularnih sustava, osim translacije molekula, u pomak moramo uključiti i njihove rotacije jer međumolekularne interakcije ovise i o udaljenosti među molekulama i o njihovoj međusobnoj orijentaciji.

U MC simulaciji prosječna vrijednost neke fizikalne veličine A se računa usrednjenjem po svim članovima lanca stanja

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r} A e^{-\beta U}}{\int d\mathbf{r} e^{-\beta U}} \approx \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} A(\tau) e^{-\beta U(\tau)}}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} e^{-\beta U(\tau)}} \quad (3.30)$$

4

Posebne metode u računalnim simulacijama

“If you want to have good ideas, you must have many ideas.”

– Linus Pauling

U ovom poglavlju ćemo opisati neke specifične metode u računalnim simulacijama, a to su: Ewaldova sumacija, metode održavanja konstantne temperature i tlaka (termostati i barostati) te izračun slobodne energije. Većinom ćemo se oslanjati na knjige “Understanding Molecular Simulations” [10] D. Frenkela i B. Smita i “Computer Simulation of Liquids” [2] M. P. Allen i D. J. Tildesleya.

4.1 Ewaldova sumacija

Ewaldova sumacija je metoda izračuna dugodosežnih interakcija, kao što su elektrostatske interakcije, u periodičnim sustavima. Temelji se na interakciji iona ili molekule sa svim svojim periodičnim slikama. Alternativna metoda je tzv. metoda reakcijskog polja, u kojoj se pretpostavlja da se dugodosežna interakcija može izračunati usrednjenjem po svim udaljenostima iznad nekog *cutoffa* r_c .

Razmotrimo prvo sustav u kojem postoje samo kratkodosežne interakcije. Pojam kratko-dosežnosti znači da je ukupna potencijalna energija čestice i uglavnom određena interakcijom sa susjednim česticama koje su joj bliže od neke *cutoff* udaljenosti r_c . Pogreška koja nastaje zanemarivanjem interakcije sa česticama na većoj udaljenosti ovisi o odabiru vrijednosti r_c . Ako interakcije među česticama brzo opadaju, onda možemo ispraviti rezultat dodavanjem dugodosežnog dijela:

$$U^{tot} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2 \quad (4.1)$$

gdje se u_c odnosi na “skraćeni” dio interakcije, N je ukupan broj čestica u simulacijskoj kutiji, a ρ je prosječna gustoća broja čestica. Iz Jed. 4.1 vidimo kako integral dugodosežne korekcije divergira, osim u slučaju kada funkcija potencijalne energije $u(r)$ opada brže od r^{-3} . Iz toga razloga ne možemo koristiti Jed. 4.1 u slučaju Coulombove interakcije ($u_{coul} \sim r^{-1}$) i dipol-dipol interakcije ($u_{dip} \sim r^{-3}$).

Sada pretpostavimo da je zadan sustav sastavljen od pozitivnih i negativnih čestica smještenih u kubičnoj ćeliji dimenzije L ($V = L^3$). Ukupan broj čestica u jediničnoj ćeliji iznosi N te su zadani periodični rubni uvjeti. Pretpostavimo da je sustav u cjelini električki neutralan, tj. $\sum_i q_i = 0$. Želimo izračunati Coulombov doprinos ukupnoj potencijalnoj energiji sustava:

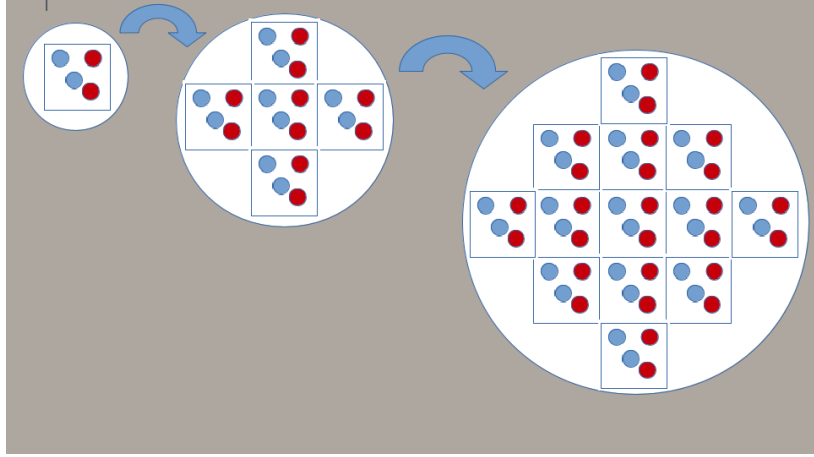
$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (4.2)$$

gdje je $\phi(\mathbf{r}_i)$ u položaju i -te čestice:

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum'_{j, \mathbf{n}} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \quad (4.3)$$

gdje $'$ na sumaciji označava sumiranje po svim periodičnim slikama $\mathbf{nL}$ i po svim česticama j , osim za $j = i$ ako je $\mathbf{n} = 0$. Korišten je zapis u Gaussovim jedinicama. Periodične slike se sumiraju počevši od centralne ćelije, $|\mathbf{nL}| = 0$, tj. $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$, zatim $|\mathbf{nL}| = L$ koji obuhvaća šest ćelija s centrima u $\mathbf{nL} = (\pm L, 0, 0)$, $\mathbf{nL} = (0, \pm L, 0)$, $\mathbf{nL} = (0, 0, \pm L)$ itd. Sukcesivnim dodavanjem ćelija gradimo beskonačan sustav u približno sfernim slojevima 4.1. Jed. 4.3 se ne može koristiti za izračun elektrostatske energije jer je suma uvjetno konvergentna (konvergencija sume ovisi o redosljedu sumiranja).

U Jed. 4.3 zadana je raspodjela naboja u obliku sume δ -funkcija, a doprinos potencijalu kojeg stvaraju ti točkasti naboji opada s $\frac{1}{r}$. Pretpostavimo da smo oko svakog točkastog naboja q_i postavili oblak jednakog naboja suprotnog predznaka tako da je sustav točkastog naboja i oblaka neutralan. Pretpostavimo da nabijeni oblak ima Gaussovu raspodjelu. Elektrostatski potencijal seta zasjenjenih (“screened”) naboja može se jednostavno izračunati kao suma potencijala pojedinačnih zasjenjenih naboja, budući da je potencijal jednog zasjenjenog naboja brzo opadajuća funkcija od r . Zatim oko svakog oblaka postavimo još jedan oblak naboja suprotnog predznaka tako da poništimo efekt dodavanja prvog nabijenog oblaka. Slika 4.2 prikazuje kako se raspodjela točkastih naboja može prikazati u obliku sume zasjenjenih naboja i nabijene okoline. Dakle, elektrostatski potencijal u svakoj točki prostora potječe od točkastih naboja q_i , nabijenih oblaka naboja $-q_i$ te nabijenih oblaka naboja q_i .



Slika 4.1: Nastanak sfere od simulacijskih ćelija. Sustav se sastoji od dva ionska para. Sivo područje predstavlja vanjski dielektrični medij permitivnosti ϵ_r .

Pretpostavit ćemo da su nabijeni oblaci zadani gausijanom širine $\sqrt{2/\alpha}$

$$\rho_{Gauss} = q_i(\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha r^2) \quad (4.4)$$

gdje je α parametar konvergencije (može ga se odrediti tako da algoritam bude maksimalno učinkovit).

4.1.1 Fourierov dio Ewald sumacije

Najprije ćemo izračunati potencijal u točki $\mathbf{r}_i$ koji potječe od distribucije naboja $\rho_1(\mathbf{r})$ koja je suma gausijana

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + L\mathbf{n})|^2] \quad (4.5)$$

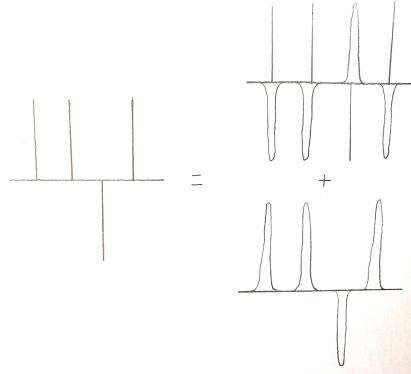
Ova distribucija naboja odgovara nabojima koji poništavaju utjecaj zasjenjenih naboja. Primjenjujemo Poissonovu jednadžbu u obliku

$$-\nabla^2 \phi_1(\mathbf{r}) = 4\pi \rho_1(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

odnosno u Fourierovom prostoru

$$k^2 \phi_1(\mathbf{k}) = 4\pi \rho_1(\mathbf{k}) \quad (4.7)$$

gdje je $\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{l}$, a $\mathbf{l} = (l_x, l_y, l_z)$ su vektori ćelije u Fourierovom prostoru. Fourierov transform gustoće naboja $\rho_1(\mathbf{r})$ računa se kao



Slika 4.2: Set točkastih naboja može se zamijeniti setom zasjenjenih naboja plus suprotno nabijena distribucija naboja.

$$\begin{aligned}
 \rho_1(\mathbf{k}) &= \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}) \\
 &= \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + L\mathbf{n})|^2] \\
 &= \int_{\text{cijeli prostor}} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_{j=1}^N q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^2] \\
 &= \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-k^2/4\alpha)
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Izraz 4.8 ćemo uvrstiti u Poissonovu jednadžbu 4.7 tako da imamo

$$\phi_1(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-k^2/4\alpha) \tag{4.9}$$

gdje je funkcija definirana za sve $\mathbf{k}$, osim za $\mathbf{k} = 0$. Za sada pretpostavimo da je funkcija za $\mathbf{k} = 0$ jednaka nuli (to odgovara slučaju u kojem je peri-odični sustav uronjen u sredstvo beskonačne dielektrične konstante). Zatim računamo potencijal $\phi_1(r)$ kako bismo mogli izračunati energiju koristeći Jed. 4.2

$$\begin{aligned}
 \phi_1(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \phi_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
 &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_j}{V k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)] \exp(-k^2/4\alpha)
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Ovdje smo iskoristili činjenicu da se svaka funkcija $f(\mathbf{r})$ može prikazati preko Fourierove sume:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{f}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.11)$$

gdje se Fourierovi koeficijenti računaju prema izrazu

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.12)$$

Na kraju dobijemo izraz za potencijalnu energiju

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i,j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{V k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \exp(-k^2/4\alpha) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp(-k^2/4\alpha) \end{aligned} \quad (4.13)$$

gdje smo iskoristili definiciju

$$\rho(\mathbf{k}) \equiv \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (4.14)$$

Korekcija za self-interakciju

Elektrostatska energija zadana izrazom 4.13 uključuje i self-interakciju, $(1/2)q_i \phi_{self}(\mathbf{r}_i)$, odnosno interakciju Gaussove distribucija naboja iznosa q_i i točkastog naboja q_i smještenog u centru te distribucije. Stoga moramo izračunati potencijalnu energiju u točki $\mathbf{r}_i$ i oduzeti od (11). Distribucija naboja koja se odnosi na self-interakciju je $\rho_{Gauss}(r) = q_i(\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha r^2)$. Uvrstit ćemo u Poissonovu jednadžbu

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{Gauss}(r) \quad (4.15)$$

odnosno

$$-\frac{\partial^2 r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi r \rho_{Gauss}(r) \quad (4.16)$$

gdje je $\rho_{Gauss}(r)$ definiran s 4.4. Parcijalnom integracijom dobivamo

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r} &= \int_r^\infty dr \, 4\pi r \rho_{Gauss}(r) \\
&= -4\pi q_i (\alpha/\pi)^{3/2} \int_r^\infty dr \, r \exp(-\alpha r^2) \\
&= -2q_i (\alpha/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha r^2)
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Druga parcijalna integracija daje

$$\begin{aligned}
r \phi_{Gauss}(r) &= 2q_i (\alpha/\pi)^{1/2} \int_0^r dr \exp(-\alpha r^2) \\
&= q_i \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} r)
\end{aligned} \tag{4.18}$$

gdje smo iskoristili definiciju erf funkcije: $\operatorname{erf}(x) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-u^2) du$. Dakle, imamo

$$\phi_{Gauss}(r) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} r) \tag{4.19}$$

Trebamo izračunati član $\phi_{Gauss}(r=0)$. Lako se pokaže kako vrijedi

$$\phi_{Gauss}(r=0) = 2q_i (\alpha/\pi)^{1/2} \tag{4.20}$$

Jed. 4.20 uvrstimo u 4.2 i dobijemo izraz za self-interakciju

$$U_{self} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{self}(r_i) = (\alpha/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tag{4.21}$$

Self-član U_{self} treba oduzeti iz sume u realnom i u Fourierovom prostoru. Izraz 4.21 je konstantan pod pretpostavkom da se tijekom simulacije naboji q_i ne mijenjaju.

4.1.2 Suma u realnom prostoru

Treba izračunati i elektrostatsku energiju koja potječe od zasjenjenih naboja. Možemo odmah iskoristiti rezultat 4.19 i napisati kratkodosežni dio elektrostatskog potencijala sustava čestice naboja q_i i oblaka naboja $-q_i$

$$\phi_{short-range}(r) = \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha} r) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r) \tag{4.22}$$

gdje smo definirali komplementarnu erf funkciju kao $\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x)$. Doprinos zasjenjenih naboja ukupnoj elektrostatskoj energiji iznosi

$$U_{short-range} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) / r_{ij} \tag{4.23}$$

Konačno, ukupna elektrostatska energija je suma izraza 4.13, 4.21 i 4.23

$$\begin{aligned}
 U_{Coul} = & \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp(-k^2/4\alpha) \\
 & - (\alpha/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) / r_{ij}
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Primijetimo kako Jed. 4.24 vrijedi u slučaju kada je sustav uronjen u dielektrik permitivnosti $\varepsilon_r = \infty$ (u metalima, npr.); za dielektrik permitivnosti ε_r treba dodati još jedan član, tzv. dipolnu korekciju

$$U_{dipl} = \frac{2\pi}{(1 + 2\varepsilon_r)L^3} \left(\sum_i q_i \mathbf{r}_i \right)^2 \tag{4.25}$$

Ova korekcija potječe iz činjenice da se na površini “beskonačno” velikog klastera periodičnih ćelija stvaraju naboji koji uzrokuju stvaranje dipolnog momenta. U slučaju dobrih vodiča ($\varepsilon_r = \infty$) dipolni moment klastera je neutraliziran zbog postojanja zrcalnih naboja.

4.1.3 Određivanje točnosti i računalne učinkovitosti Ewaldove sumacije

Objekti sume (realna i Fourierova) iz Jed. 4.24 brzo konvergiraju tako da treba uzeti u obzir samo nekoliko prvih članova. Definiramo “cut-off” udaljenosti r_c i k_c tako da su uključeni jedino članovi $r_{ij} < r_c$ i $k < k_c$ te parametar α koji karakterizira oblik Gaussove raspodjele. k_c se obično definira kao $k_c = \frac{2\pi}{L} n_c$, gdje je n_c pozitivan cijeli broj. Ukupan broj Fourierovih komponenti unutar ovog *cutoffa* je $\frac{4\pi}{3} n_c^3$. Vrijednosti ovih parametara ovise o točnosti ϵ koja se definira kao $\epsilon = \sqrt{U_{Coul} - U_{Coul,Ew}}$, gdje je U_{Coul} egzaktna vrijednost elektrostatske energije, a $U_{Coul,Ew}$ je rezultat Ewaldove sumacije. Za realni dio Ewaldove sumacije standardna devijacija iznosi

$$\delta E_R \approx Q \left(\frac{r_c}{2L^3} \right)^{1/2} \frac{1}{(\alpha r_c)^2} \exp(-\alpha^2 r_c^2) \tag{4.26}$$

a za Fourierov dio iznosi

$$\delta E_F \approx Q \frac{n_c^{1/2}}{\alpha L^2} \frac{1}{(\pi n_c / \alpha L)^2} \exp[-(\pi n_c / \alpha L)^2] \tag{4.27}$$

gdje je $Q = \sum_i q_i^2$. Za detaljan izvod izraza 4.26 i 4.27 čitatelj se upućuje na članke [11] i [12].

Pretpostavimo da za eksponencijalne funkcije iz Jed. 4.26 i 4.27 vrijedi $\exp(-x^2)/x^2 = \epsilon$, a vrijednost x za koju ovo vrijedi označimo sa s . Tada iz 4.26 slijedi

$$r_c = \frac{s}{\alpha} \quad (4.28)$$

a iz 4.27

$$n_c = \frac{sL\alpha}{\pi} \quad (4.29)$$

Ako uvrstimo izraze 4.28 i 4.29 u Jed. 4.26 i 4.27 redom, zaključit ćemo kako obje devijacije imaju isti oblik

$$\begin{aligned} \delta E_R &\approx Q \left(\frac{s}{\alpha L^3} \right)^{1/2} \frac{\exp(-s^2)}{s^2} \\ \delta E_F &\approx Q \left(\frac{s}{2\alpha L^3} \right)^{1/2} \frac{\exp(-s^2)}{s^2} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Sljedeće, treba procijeniti računalnu učinkovitost Ewaldove sumacije. Napisat ćemo ukupno vrijeme potrebno za račun Ewaldove sumacije kako sumu vremena potrebnih za realni i Fourierov dio

$$\tau = \tau_R N_R + \tau_F N_F \quad (4.31)$$

gdje je τ_R vrijeme potrebno za račun realnog dijela potencijala para čestica, a τ_F je vrijeme potrebno za račun Fourierovog dijela potencijala. N_R i N_F su brojevi koji određuju koliko puta treba ponoviti račun kako bi se izračunala ukupna energija. Ako pretpostavimo uniformnu raspodjelu čestica, ovi brojevi su određeni preko r_c i n_c kao

$$\begin{aligned} N_R &= \frac{4}{3} \pi \frac{s^3 N^2}{\alpha^3 L^3} \\ N_F &= \frac{4}{3} \pi \frac{s^3 \alpha^3 L^3 N}{\pi^3} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Vrijednost za α računa se preko minimizacije Jed. 4.32 i dobije se

$$\alpha = \left(\frac{\tau_R \pi^3 N}{\tau_F L^6} \right)^{1/6} \quad (4.33)$$

pa je vrijeme τ jednako

$$\tau = \frac{8\sqrt{\tau_R \tau_F} N^{3/2} s^3}{3\sqrt{\pi}} = \mathcal{O}(N^{3/2}) \quad (4.34)$$

Primijetimo da za parametar α određen preko 4.33, parametri r_c i n_c se nađu preko Jed. 4.28 i 4.29. Parametar r_c određen preko 4.28 mora zadovoljavati $r_c \leq L/2$.

4.1.4 Ewaldove metode na mreži

Ewaldove metode na mreži (*eng. mesh Ewald methods*) koriste aproksimaciju Fourierovog dijela Ewaldove sume preko diskretne konvolucije na mreži, koja se riješava primjenom Fast-Fourierovog transformata (FFT). Uz odabir odgovarajućeg parametra α , računalni trošak može se reducirati s $\mathcal{O}(N^{3/2})$ na $\mathcal{O}(N \log N)$. Preciznost i brzina algoritma također ovise o veličini mreže i načinu interpolacije. Postoje tri različite "mesh" metode: *particle-particle-particle mesh* (PPPM), *particle-mesh Ewald* (PME) i *smooth-particle-mesh Ewald* (SPME). Nažalost, sve spomenute metode sadržavaju pogreške koje nastaju prilikom interpolacije, FFT-a i diferencijacije. Stoga, ukoliko je ključna preciznost, a ne brzina izračuna, poželjno je koristiti standardnu Ewaldovu sumaciju, što zbog lakoće implementacije, što zbog činjenice da možemo, pravilnim odabirom parametara, dovesti algoritam do računalne preciznosti. Za detaljan opis ovih metoda, čitatelj se upućuje na članke Essmann et al. [13] i Deserno i Holm [14].

4.2 Termostati i barostati u MD simulaciji

U isotermalno-isobarnom ansamblu (NPT), tlak P i temperatura T imaju točno određenu vrijednost, a volumen sustava V može fluktuirati. Fiksiranje vrijednosti T i P postiže se primjenom algoritama koje nazivamo termostati, odnosno barostati. Najprije ćemo definirati trenutačnu temperaturu $\mathcal{T}$ kao

$$\mathcal{T} = \frac{2}{N_{df} k_B} \mathcal{K} \quad (4.35)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, N_{df} broj translacijskih stupnjeva slobode sustava, a $\mathcal{K}$ trenutačna kinetička energija sustava. Broj translacijskih stupnjeva slobode N_{df} računa se kao razlika tri puta ukupan broj čestica N u sustavu minus broj geometrijskih ograničenja N_c , $N_{df} = 3N - N_c$. Trenutačna kinetička energija sustava $\mathcal{K}$ definirana je s

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} \quad (4.36)$$

gdje su $\mathbf{p}_i$ i m_i redom moment i masa i -te molekule u sustavu. Budući da je trenutačna temperatura direktno povezana s atomskim brzinama, održavanje srednje temperature konstantnom zahtijeva kontroliranje brzine čestica, odnosno modifikaciju II. Newtonovog zakona:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = m_i^{-1} \mathbf{F}_i(t) \quad (4.37)$$

Unutarnji tlak u sustavu, P_{int} definiran je kao

$$P_{int} = \frac{1}{3V} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i \right) \right] \quad (4.38)$$

gdje su $\mathbf{r}_i$ i $\mathbf{F}_i$ redom položaj i -te molekule u sustavu i sila na nju. Kada volumen sustava nije fiksiran, jed. 4.38 sadržava još i član koji predstavlja promjenu potencijala sustava ϕ u odnosu na volumen V , $\partial\phi/\partial V$.

4.2.1 Termostati

Skaliranje brzina

Jedan od najjednostavnijih termostata je tzv. skaliranje brzina (*eng. velocity scaling*). Ako je temperatura u trenutku t jednaka $T(t)$ i brzine su pomnožene faktorom λ , onda se odgovarajuća promjena u temperaturi računa kao

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N 2 \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N_{df} k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N 2 \frac{m_i v_i^2}{N_{df} k_B} \quad (4.39)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad (4.40)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} \quad (4.41)$$

U Jed. 4.41 željena temperatura sustava definirana je kao $T_0 = T(t) + \Delta T$. Dakle, najlakši način kontroliranja temperature je da u svakom koraku (ili svakih nekoliko koraka) pomnožimo brzine faktorom λ . Međutim, javlja se problem jer ovakav termostat ne dozvoljava fluktuacije u temperaturi, koje su prisutne u kanonskom ansamblu (NVT).

Berendsenov termostat

Berendsenov termostat je modifikacija velocity scaling termostata. Kako bi temperatura sustava bila konstantna, sustav se uroni u hipotetsku kadu temperature T_0 . Brzine se mijenjaju u svakom koraku na način da je brzina promjene temperature proporcionalna razlici u temperaturama

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (4.42)$$

gdje je τ coupling parametar koji određuje koliko je jako sustav povezan s vanjskim rezervoarom. Veći τ znači slabiju vezu, odnosno duže vremena

treba sustavu da postigne temperaturu T_0 nakon trenutačne promjene temperature. Promjena u temperaturi između dva uzastopna koraka je

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (4.43)$$

tako da je velocity scaling faktor λ zadan s

$$\lambda = \left(1 - \frac{\delta t}{\tau} \left\{ \frac{T_0}{T(t - \delta t/2)} - 1 \right\} \right)^{1/2} \quad (4.44)$$

U Jed. 4.44 javlja se član $T(t - \delta t/2)$ zbog leap-frog integracije po vremenu t . U limesu $\tau \rightarrow \infty$ Berendsen termostat je neaktivan i to odgovara simulaciji u NVE ansamblu. Fluktuacije temperature će rasti sve dok ne dosegnu odgovarajuću vrijednost za NVE ansambl, ali nikad neće doseći vrijednost koju trebaju imati u NVT ansamblu. S druge strane, ako je τ premali, pojavit će se nerealistično male fluktuacije temperature. Ako odaberemo $\tau = \delta t$, Berendsenov termostat postaje jednostavno skaliranje brzina. U MD simulaciji sustava u kondenziranoj fazi najčešće se koristi $\tau = 0.4 - 0.5 ps$.

Noséov termostat

Noséov termostat zasniva se na metodi proširenog sustava tako da se reformuliraju jednadžbe gibanja. Ideja je da se vanjski rezervoar razmatra kao dio sustava tako što se uvodi ($N_{df} + prva$) varijabla $\tilde{s}$ koja je povezana s “masom” $Q > 0$ i brzinom $\dot{\tilde{s}}$. Vrijednost Q određuje povezanost između rezervoara i stvarnog sustava te tako utječe na temperaturne fluktuacije. Varijabla $\tilde{s}$ ima ulogu vremenskog scaling parametra, odnosno u proširenom sustavu duljina vremenskog koraka je produljena $\tilde{s}$ -puta

$$d\tilde{t} = \tilde{s} dt \quad (4.45)$$

Koordinate atoma $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}^N\}$ su jednake u oba sustava. To znači da vrijedi

$$\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}, \quad \dot{\tilde{\mathbf{r}}} = s^{-1} \dot{\mathbf{r}}, \quad \tilde{s} = s, \quad \dot{\tilde{s}} = s^{-1} \dot{s} \quad (4.46)$$

Lagranžijan proširenog sustava je sljedeći

$$\mathcal{L}(\tilde{\mathbf{r}}, \dot{\tilde{\mathbf{r}}}, \tilde{s}, \dot{\tilde{s}}) = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - U(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{1}{2} Q \dot{\tilde{s}}^2 - (N_{df} + 1) k_B T_0 \ln \tilde{s} \quad (4.47)$$

Prva dva člana u Jed. 4.47 predstavljaju kinetičku i potencijalnu energiju realnog sustava. Treći i četvrti član je kinetička energija, odnosno potencijalna energija povezana sa varijablom $\tilde{s}$. Jednadžbe gibanja izvedene iz Lagranžijana 4.47 su

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i \tilde{s}^2} - \frac{2\dot{\tilde{s}}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i}{\tilde{s}} \quad (4.48)$$

$$\ddot{\tilde{s}} = \frac{1}{Q\tilde{s}} \left(\sum_i m_i \tilde{s}^2 \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - (N_{df} + 1)k_B T_0 \right) \quad (4.49)$$

Ove dvije diferencijalne jednadžbe 2. reda rješavaju se tijekom simulacije, s time da je vremenski korak $\Delta\tilde{t}$ u proširenom sustavu. Vrijednosti $\mathbf{r} = \tilde{\mathbf{r}}$ i $\dot{\mathbf{r}} = \dot{\tilde{s}}\tilde{\mathbf{r}}$ opisuju atomske položaje i brzine u realnom sustavu u uzastopnim točkama u vremenu udaljenima za $\Delta t = \tilde{s}^{-1}(\tilde{t})\Delta\tilde{t}$. To znači da algoritam implementiran u ovakvoj formi (tzv. virtual-time sampling) proizvodi trajektorije u realnom sustavu za nejednake vremenske intervale.

Noséove jednadžbe gibanja mogu se izvesti i u Hamiltonovom formalizmu. Prošireni Hamiltonijan koji odgovara Lagranžijanu 4.47 je zadan s

$$\mathcal{H}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{s}, \tilde{p}_s) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{m_i \tilde{s}^2} + U(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{\tilde{p}_s^2}{2Q} + (N_{df} + 1)k_B T_0 \ln \tilde{s} \quad (4.50)$$

Ova funkcija je konstanta gibanja i njome je zadana ukupna energija proširenog sustava E_e . Hamiltonove jednadžbe gibanja su

$$\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i}{m_i \tilde{s}^2} \quad (4.51)$$

$$\tilde{\mathbf{p}}_i = \tilde{\mathbf{F}}_i \quad (4.52)$$

$$\dot{\tilde{p}}_s = \tilde{s}^{-1} \left(m_i^{-1} \tilde{s}^{-2} \tilde{\mathbf{p}}_i^2 - (N_{df} + 1)k_B T_0 \right) \quad (4.53)$$

$$\dot{\tilde{s}} = \frac{\tilde{p}_s}{Q} \quad (4.54)$$

Ove jednadžbe gibanja generiraju mikrokanonski ansambl (NVE) u proširenom sustavu $(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{t})$ s ukupnom energijom E_e . Međutim, energija u realnom sustavu $(\mathbf{r}, \mathbf{p} = \tilde{s}^{-1}\tilde{\mathbf{p}}, t = \int \tilde{s}^{-1} d\tilde{t})$ nije očuvana. Budući da $\tilde{s}$ fluktuiira, događa se razmjena topline između sustava i vanjskog rezervoara. Može se pokazati da Noséove jednadžbe gibanja generiraju kanonski ansambl u realnom sustavu. Mikrokanonska particijska funkcija proširenog sustava zadana je s

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{N!} \int \delta(H - E) d\tilde{\mathbf{p}} d\tilde{\mathbf{r}} d\tilde{p}_s d\tilde{s} \\ &= \frac{1}{N!} \int \delta \left[\frac{1}{2} \sum m_i |\mathbf{p}_i|^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{\tilde{p}_s^2}{2Q} + (N_{df} + 1)k_B T_0 \ln \tilde{s} - E \right] s^{3N} d\mathbf{p} d\mathbf{r} d\tilde{p}_s d\tilde{s} \end{aligned} \quad (4.55)$$

Vanjski integral po s može se riješiti pomoću formule

$$\int x^n \delta(a \ln x - b) dx = a^{-1} \exp[b(n+1)/a] \quad (4.56)$$

Konačno dobijemo

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{N!} \frac{\exp(E/k_B T)}{N_{df} + 1} \left[\int dp_s \exp\left(\frac{-p_s^2/2Q}{k_B T}\right) \right] \left[\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \right] \\ &= \text{const} \times Q(T, V, N) \end{aligned} \quad (4.57)$$

gdje je $Q(T, V, N)$ kanonska particijska funkcija realnog sustava.

Noséove jednadžbe gibanja mogu se zapisati i u realnom sustavu ko-rištenjem supstitucija

$$\begin{aligned} s &= \tilde{s}, \dot{s} = \tilde{s}\dot{\tilde{s}}, \ddot{s} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{s}} + \dot{\tilde{s}}^2 \\ \mathbf{r} &= \tilde{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{r}} = \tilde{s}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}, \ddot{\mathbf{r}} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{\mathbf{r}}} + \dot{\tilde{s}}^2\dot{\tilde{\mathbf{r}}} \end{aligned} \quad (4.58)$$

te uz

$$\gamma = \frac{\dot{s}}{s} \quad (4.59)$$

Tako u realnom sustavu imamo

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \gamma \mathbf{r}_i \quad (4.60)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{-k_B N_{df}}{Q} T(t) \left(\frac{N_{df} + 1}{N_{df}} \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (4.61)$$

U rješavanju ovih jednadžbi vrlo je važan odabir vrijednosti mase Q i energije proširenog sustava E_e . S jedne strane, ako se odabere prevelika masa Q , to može dovesti do slabe kontrole temperature (Nosé termostat s $Q \rightarrow \infty$ generira mikrokanonski ansambl). Iako u načelu svaka konačna pozitivna vrijednost Q rezultira generiranjem kanonskog ansambla, ako je Q premali, mogu se pojaviti temperaturne oscilacije visoke frekvencije.

Nosé-Hooverov termostat

Noséove jednadžbe gibanja mogu se zapisati u realnim ili virtualnim varijablama. Međutim, one ovise o parametru s koji fluktuiira, tako da će se pojaviti vremenske fluktuacije. Hoover je predložio zapis preko realnih varijabli, a njegov Hamiltonijan izgleda ovako

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, s, \xi) = \frac{1}{2} \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + U(\mathbf{r}) + \frac{\xi^2 Q}{2} + N_{df} k_B T \ln s \quad (4.62)$$

gdje je $\xi = sp_s/Q$ tzv. koeficijent trenja. Primijetimo da se u Jed. 4.62 javlja član N_{df} što odgovara činjenici da se algoritam provodi u realnom vremenu (fiksni dt). Vremenska evolucija položaja i brzina čestica u sustavu zadana je s

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{p}}_i/m_i \quad (4.63)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{dU(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i \quad (4.64)$$

$$\xi = \left(\sum \mathbf{p}_i^2/m_i - N_{df}k_B T_0 \right) / Q \quad (4.65)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d \ln s}{dt} = \xi \quad (4.66)$$

Nosé-Hooverov algoritam se vrlo često primjenjuje u simulacijama. Međutim, za neke sustave (primjerice za sustave u kojima nema vanjskih sila i u kojima centar mase nije fiksni) potrebne su sofisticiranije metode, poput Nosé-Hooverovih lanaca.

4.2.2 Barostati

Postoji nekoliko različitih barostata, među kojima su najpoznatiji: skaliranje volumena, Hoover barostat i Berendsenov barostat. Skaliranje volumena (*eng. volume scaling*) je barostat u kojem se volumen sustava skalira u svakom vremenskom intervalu kako bi se postigao određeni tlak (slično kao kod skaliranja brzina).

Berendsenov barostat

Primjenom Berendsenovog barostata (koji je u stvari modificirani algoritam skaliranja volumena), jednažba promjene tlaka ima sljedeći oblik

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = (P_{ext} - \mathcal{P})/\tau_P \quad (4.67)$$

gdje je $\mathcal{P}$ trenutni tlak sustava, a $\tau_P = \sqrt{W/N_{df}k_B T}$. Obično je τ_P oko 0.1 ps.

U svakom koraku MD simulacije, položaji i vektori ćelije u sustavu pomnoženi su faktorom η , gdje je

$$\eta = 1 - \frac{\beta \Delta t}{\tau_P} (P_{ext} - \mathcal{P}) \quad (4.68)$$

a β je isotermna kompresibilnost sustava. Algoritam se provodi sve dok tlak sustava ne postane jednak vanjskom tlaku P_{ext} .

Hooverov barostat

Hooverov barostat koristi sličnu metodu kao Nosé-Hoover termostat: promatra se prošireni sustav i njegov Lagranžijan te se uvode novi stupnjevi slobode koji određuju promjenu volumena. Hooverove jednadžbe gibanja zadane su s

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{CM}) \\
 \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_\epsilon}{W}\mathbf{p}_i - \frac{p_\xi}{Q}\mathbf{p}_i \\
 \dot{V} &= \frac{3Vp_\epsilon}{W} \\
 \dot{p}_\epsilon &= 3V(P'_{int} - P_{ext}) - \frac{p_\xi p_\epsilon}{Q} \\
 \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q} \\
 \dot{p}_\xi &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (N_{df} + 1)k_B T
 \end{aligned} \tag{4.69}$$

gdje su ξ , p_ξ i Q varijable termostata, ϵ , p_ϵ i W su varijable barostata, a $\mathbf{r}_{CM} = (1/M) \sum m_i \mathbf{r}_i$ je položaj centra mase. P'_{int} ima oblik kao u Jed. (4), osim što je umjesto $\mathbf{r}_i$ sada $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{CM}$. Položaj barostata ϵ definiran je s $\epsilon = \ln(V/V(0))$, gdje je $V(0)$ volumen sustava u $t = 0$, W je masa povezana s položajem ϵ , a p_ϵ je moment pridružen varijabli ϵ . Očuvana veličina koja odgovara jednadžbama 4.69 je

$$H' = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \phi(\mathbf{r}, V) + (N_{df} + 1)k_B T \xi + P_{ext} V \tag{4.70}$$

4.3 Izračun slobodne energije

Iz klasične statističke fizike znamo da se, polazeći od drugog zakona termodinamike (koji kaže da za zatvoreni sustav energije U , volumena V i broja čestica N , entropija S je maksimalna kad je sustav u ravnoteži), mogu izvesti uvjeti ravnoteže za sustave koji izmjenjuju toplinu, čestice ili volumen s nekim rezervoarom.

Ako je nekom sustavu konstantna temperatura, volumen i broj čestica (NVT ansambl), onda je Helmholtzova slobodna energija F , definirana jedn. 2.36, minimalna u ravnoteži. Analogno, ako imamo sustav konstantnog broja čestica, temperature i tlaka (NPT ansambl), onda je Gibbsova slobodna energija, definirana jedn. 2.54, minimalna u ravnoteži.

Slobodna energija je zapravo razlika ukupne energije sustava i one energije koju sustav ne može trošiti na rad. Drugim riječima, to je dio ukupne energije koju sustav može utrošiti da bi izvršio neki rad. Kao što nam je već poznato, obje slobodne energije možemo izraziti preko pripadajućih partijskih funkcija:

$$Q(\text{Helmholtz}) \equiv \frac{\int e^{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{N! h^{3N}} \quad (4.71)$$

$$Q(\text{Gibbs}) \equiv \frac{\beta p \int dV \int e^{-\beta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + pV)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{N! h^{3N}} \quad (4.72)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T temperatura, h Planckova konstanta, N broj čestica, $\mathbf{r}$ i $\mathbf{p}$ su Kartezijeve koordinate, odnosno konjugirani momenti svih N čestica.

Iz izraza 4.71 i 4.72 se vidi da je pri računanju slobodne energije potreban integral po cijelom faznom prostoru. Veličine poput entropije i slobodne energije nisu prosječne vrijednosti funkcija koordinata faznog prostora, nego su direktno povezane s volumenom faznog prostora koji je dostupan sustavu.

Stoga je potrebno naći način kako slobodnu energiju izračunati na indirektan način. Postoji više pristupa tom problemu:

- termodinamička integracija
- perturbacija slobodne energije
- *umbrella sampling*
- potencijal prosječne sile (*eng. potential of mean force, PMF*)

U nastavku ćemo detaljnije opisati postupak termodinamičke integracije.

4.3.1 Termodinamička integracija

Budući da ne možemo izračunati slobodnu energiju direktno iz simulacije, nego je nekako trebamo povezati s prosječnim veličinama na ansamblima konfiguracija sustava od interesa. Za praktične svrhe je dovoljno izračunati razliku slobodne energije između dva različita stanja sustava, a ne apsolutnu slobodnu energiju. Tu razliku slobodne energije u NVT ansamblu definiramo kao:

$$\Delta F_{BA} = F_B - F_A \quad (4.73)$$

gdje su A i B dva različita stanja sustava, a U_A i U_B pripadajuće potencijalne energija. Daljnim izvodom dobijemo

$$F_B - F_A = -k_B T \ln Q_B + k_B T \ln Q_A \quad (4.74)$$

$$= -k_B T \ln \frac{Q_B}{Q_A} \quad (4.75)$$

$$= -k_B T \ln \frac{\int \int e^{-\beta U_B} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\int \int e^{-\beta U_A} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N} \quad (4.76)$$

$$= -k_B T \ln \frac{\int \int e^{-\beta(U_B - U_A)} e^{-\beta U_A} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\int \int e^{-\beta U_A} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N} \quad (4.77)$$

Ako se dva sustava preklapaju u faznom prostoru, volumeni su im približno isti pa rezultat možemo napisati preko usrednjenja po faznom prostoru sustava A

$$F_B - F_A = -k_B T \ln \langle \exp[-\beta(U_B - U_A)] \rangle_{V_A} \quad (4.78)$$

Ako su ta dva različita stanja povezana nekim parametrom λ , onda im Hamiltonijan ne ovisi samo o koordinatama i količinama gibanja, nego i o λ , čime i potencijalna energija U ovisi i o λ . Iz toga proizlazi da možemo promatrati promjenu slobodne energije po toj varijabli:

$$\frac{dF}{d\lambda} = -\frac{k_B T}{Q} \frac{dQ}{d\lambda} \quad (4.79)$$

Iz toga slijedi

$$F_B - F_A = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \frac{dF}{d\lambda} d\lambda \quad (4.80)$$

$$F_B - F_A = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \frac{-k_B T}{Q} \frac{dQ}{d\lambda} d\lambda = -k_B T \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \frac{\int -\beta \frac{\partial U}{\partial \lambda} \exp[-\beta U] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta U] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N} d\lambda \quad (4.81)$$

$$F_B - F_A = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \rangle d\lambda \quad (4.82)$$

Ako definiramo da je za $\lambda = 0$ (osnovno stanje), potencijalna energija U_0 , a za $\lambda = 1$ U_1 , onda možemo računati slobodnu energiju u stanju 1 preko integracije po osnovnom stanju. Osnovno stanje je stanje čija nam je energija poznata, npr. Lennard-Jones fluid, a stanje B može biti npr. Stockmayerov fluid¹

Konačno, imamo izraz

$$F_B = F_A + \int_0^1 \langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \rangle d\lambda \quad (4.83)$$

¹Stockmayerov fluid se sastoji od Lennard-Jones čestica s točkastim dipolom.

Termodinamička integracija se može implementirati na više načina, od koji su najpoznatiji metoda sporog rasta (*eng. slow growth method*) i metoda u kojoj se koristi više vrijednosti između 0 i 1 (*eng. intermediate values method*).

U metodi sporog rasta se radi samo jedna simulacija u kojoj se λ sporo mijenja od 0 do 1. Iako je prednost te metode brzina, mogući su problemi zbog promjene Hamiltonijana (budući da H ovisi o λ) i nedovoljne statistike (samo jedna simulacija).

Kod termodinamičke integracije s više vrijednosti biraju se fiksne vrijednosti λ u rasponu od 0 do 1, te se za svaku od odabranih λ radi cijela simulacija. Prednost ove metode je što se držanjem λ konstantnom ne mijenja Hamiltonijan, što doprinosi stabilnosti simulacije i pouzdanosti rezultata (moguće je i ustvrditi grešku nakon svakog koraka tj. simulacije s određenim λ). No, isto tako je potrebno podijeliti λ na što više dijelova da bismo imali što više stanja između A i B, što iziskuje puno više vremena nego prva metoda.

5

Dodatak: MD simulacije u paketu GROMACS

GROMACS¹ je programski paket koji koristi molekularnu dinamiku (MD) za simuliranje sustava. Program koristi standardnu globalnu MD shemu, no zahvaljujući optimizaciji traženja susjeda i performansu unutarnjih petlji, jako je brz. Pogodan je za paralelizaciju i može se koristiti na CPU i GPU-ima. Dodatna mu je prednost što je kompatibilan s više polja sila (GROMOS, OPLS, AMBER...) i što sadrži različite alate za analizu podataka. Ima i sučelja s nekim paketima za kvantnu kemiju za izvodjenje QM/MM simulacija. Detaljnije informacije o GROMACS-u pronađite u ovim izvorima [15, 16, 17].

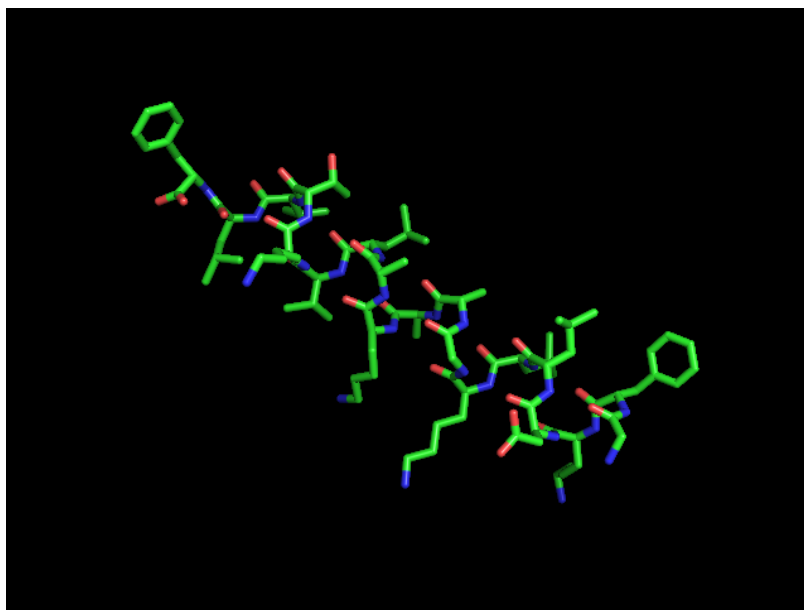
GROMACS je svestran i može simulirati raznovrsne sustave, od biomakromolekula preko tekućina do materijala. U nastavku su dana dva primjera koji pokazuju GROMACS-ove mogućnosti (koristimo verziju Gromacsa 2018.1.). Simulacija proteina u vodi nastala je u suradnji s doc. dr. sc. Martinom Požar.

5.1 Primjer 1: Protein u vodi

Modeliranje biomakromolekula je važan proces za biofizičare. U ovom dijelu je opisano kako kreirati jednostavni sustav (protein Ascaphin u vodi) i kako, korak po korak, doći od postavljenog proteina u kutiji molekula vode do pokretanja simulacije i konačne analize rezultata. Struktura proteina prikazana je na Slici 5.1.

Ulazne datoteke za pokretanje simulacije su Asc.pdb (struktura molekule) te datoteke koje se odnose na detalje same simulacije : ions.mdp, minim.mdp,

¹eng. *GR*Oningen *MA*chine for *C*hemical *S*imulations. Paket su prvi razvili znanstvenici sa Sveučilišta u Groningenu (Nizozemska), a kasnije sa Sveučilišta u Uppsali i Kraljevskog Instituta za Tehnologiju (Švedska)



Slika 5.1: Struktura proteina Ascaphina vizualizirana pomoću programa *Pymol*. Atomi su prikazani u štapićastoj reprezentaciji. C atomi su obojani u zeleno, N atomi u plavo, a O atomi u crveno.

nvt.mdp i npt.mdp. Kao što je vidljivo iz ekstenzije .mdp, radi se o datotekama koje sadrže parametre molekularne dinamike (*eng. molecular dynamics parameters - mdp*).

5.1.1 Postavljanje sustava - topologija

Prva i najbitnija stavka kod simulacija je kreiranje topologije, odnosno kreiranje liste svih parametara sila koje djeluju u tom sustavu. Da bi se to napravilo, potrebno je imati kristalnu strukturu proteina koji se želi simulirati. Na stranici *Protein Data Bank* (www.rcsb.org) se nalazi knjižnica eksperimentalno dobivenih struktura proteina i nukleinskih kiselina, koje se mogu dohvatiti u .pdb formatu i koristiti. Inače treba otići na stranicu PDB-a i skinuti .pdb strukturu proteina koji se želi simulirati, pa potom ukloniti kristalne molekule vode (u .pdb datoteci su vode označene kao ostatak HOH), što se može napraviti u običnom tekstnom editoru (Emacs, VI...). Ručno uklanjanje voda se ne provodi u svakom slučaju (npr. kad postoje molekule vode na aktivnom mjestu). No, u slučaju Ascaphina, .pdb datoteka je već sredjena, tako da može ići u prvi modul, gmx pdb2gmx. Pdb2gmx se pokreće sljedećom naredbom:

```
gmx pdb2gmx -f Asc.pdb -o Asc_processed.gro
```

(U gornjoj naredbi je odmah naznačeno i otapalo koje će se koristiti (SPC/e model vode [18]). Također, postoji puno drugih opcija koje se mogu

dati pdb2gmx-u, a izložene su u priručniku GROMACS-a.). Ono što nam pdb2gmx daje kao izlaz su tri datoteke:

- topologija molekule (topol.top po defaultu)
- position restraint file (posre.itp po defaultu)
- procesuirana strukturna datoteka (.gro).

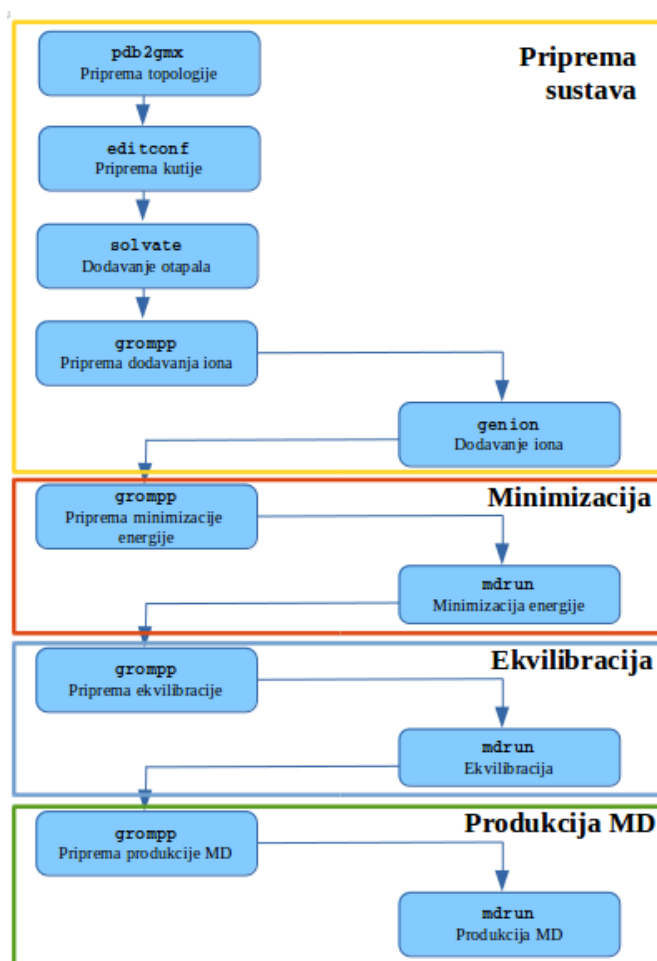
Nakon toga, gmx pdb2gmx ispiše listu dostupnih polja sila i traži izbor jednog. Izbor polja sile je najvažnija stavka u ovom postupku, jer polje sile definira interakciju između čestica u sustavu. Zato uvijek treba dobro proučiti literaturu o poljima, ali i o sistemu koji se želi simulirati, da se zaključi koje je polje najbolje parametrizirano obzirom na to što se želi proučiti. U slučaju Ascaphina koristimo polje Gromos53a6. Datoteka topol.top sadrži sve potrebne informacije za definiranje molekule u simulaciji, a u .gro datoteci se nalaze koordinate svakog atoma. Shema simulacije prikazana je na Slici 5.2².

Analiza topologije

- Otvorite datoteku topol.top. Primijetite da su uključeni Gromos53a6 parametri u knjižnici “gromos53a6.ff/forcefield.itp”.
- Pronađite tu knjižnicu na adresi /usr/share/gromacs/top. Otvorite datoteku forcefield.itp. Što je u njoj zapisano? Što se nalazi u datotekama ffbonded.itp i ffnonbonded.itp?
- U datoteci topol.top nalaze se nekoliko sekcija: [moleculetype], [atoms], [bonds], [pairs], [angles], [dihedrals], [system], [molecules]. Možete li zaključiti o čemu se radi u svakoj sekciji?
- Prva aminokiselina u nizu (residue) je glicin (GLY). Promotri protein u Pymol-u, pronađi glicin i uvjeri se da su svi atomi navedeni u sekciji [atoms].
- U sekciji [bonds] definiran je potencijal veze između dva atoma (*eng. bond stretching*, shema prikazana na Slici 1.). Zanima nas npr. oblik potencijala veze između atoma N i H u glicinu. Uputa: pronađi oznaku gb_2 u datoteci ffbonded.itp. Oznaka funct = 2 znači da je pretpostavljen potencijal tipa:

$$U_{ij}^b(r_{ij}) = \frac{1}{4} k_{ij}^b \left(r_{ij}^2 - b_{ij}^2 \right)^2,$$

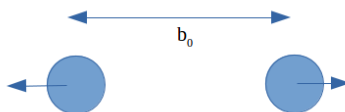
gdje je k_{ij}^b konstanta veze između atoma N i H, a b_{ij} je ravnotežna duljina veze. Uvjeri se pogledom u datoteku ffbonded.itp da je ravnotežna duljina veze između atoma N i H $b_{ij} = 0.10$ nm, a konstanta veze $k_{ij}^b = 1.87 \cdot 10^7 \text{ kJmol}^{-1} \text{ nm}^{-4}$. Nacrtaj ovaj potencijal u gnuplotu.



Slika 5.2: Shematski prikaz simulacijskog protokola molekularne dinamike proteina u vodi u paketu GROMACS.

- U sekciji [pairs] definiran je potencijal među atomima koji nisu vezani direktnom vezom. Oznaka `funct = 1` znači da je pretpostavljen potencijal tipa Lennard-Jones + Coulomb. Promotrite ponovno atom N na glicinu. S kojim atomima atom N ima definiran potencijal? Trebate znati da je u sekciji [moleculetype] definiran parametar `nrexcl=3` što znači da su isključene sve interakcije između nevezanih atoma koji su međusobno udaljeni više od 3 veze.
- U sekciji [angles] definiran je potencijal kuta između 3 atoma (i, j i k) (shema prikazana na Slici 2). Promotri potencijal za atome N, H i

²originalna slika na http://www.strodel.info/index_files/lecture/html/setup.html

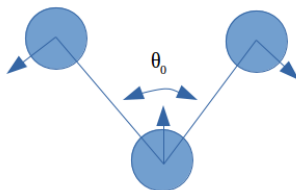


Slika 5.3: Prikaz vibracije veze između 2 atoma, b_0 je ravnotežna duljina veze.

H na glicinu. Oznaka `func=2` znači da je potencijal oblika:

$$U_a(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^a \left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{ijk}^0 \right)^2,$$

gdje je k_{ijk}^a konstanta (kJ/mol), a θ_{ijk}^0 (u stupnjevima) je ravnotežni kut. Nacrtajte u gnuplotu potencijal kuta među atomima N, H i H.



Slika 5.4: Prikaz vibracije kuta između 3 atoma, θ_0 je ravnotežni kut.

- U sekciji [*dihedrals*] definirani su potencijali koji osiguravaju da određeni skup atoma ostane u jednoj ravnini (*eng. dihedrals*), npr. atomi u aromatskom prstenu. Oznaka `func = 1` znači da se radi o potencijalu tipa:

$$U_d(\phi_{ijkl}) = k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_s)),$$

gdje je k_ϕ konstanta, a ϕ_s ravnotežni kut.

- Nacrtajte dihedralni potencijal za atome H, N, CH2 i C.
- Otvorite datoteku `posre.itp`. Što se u njoj nalazi?
- Na adresi `/usr/share/gromacs/top/gromos53a6.ff` pronađi datoteku `spce.itp`. Što se u njoj nalazi?
- Kako je definiran potencijal između atoma O i H u molekuli vode? Oznaka `func = 1` znači da je potencijal oblika:

$$U_{ij}^b(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2.$$

- Kako je definiran potencijal kuta HOH? Oznaka `funct = 1` znači da je potencijal oblika:

$$U_a(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^a (\theta_{ijk} - \theta_{ijk})^2.$$

- Usporedi na grafu: a) potencijal veze u vodi s potencijalom veze u glicinu (između N i H), b) potencijal kuta u vodi s potencijalom kuta u glicinu (kut NHH).

5.1.2 Postavljanje sustava - stvaranje kutije i dodavanje otapala

Nakon što imamo topologiju proteina, treba definirati kutiju u kojoj će se nalaziti, i to se čini sljedećom naredbom:

```
gmx editconf -f Asc_processed.gro -o Asc_newbox.gro -c -d 1.0
-bt cubic
```

Opcije `-f` i `-o` nam definiraju input odnosno output datoteke, a ostale opcije nam rafiniraju sustav:

- `-c` smješta protein u centar kutije
- `-d` postavlja protein na udaljenosti od 1 nm od stranice kutije (N.B. Nije pametno stavljati manju udaljenost od 1 nm, radi periodičnih rubnih uvjeta.)
- `-bt` definira geometriju kutije. (N.B. GROMACS nudi više geometrija kutije, no u ovom primjeru se držimo najjednostavnije, kubične.)

Sad kad je kutija određena, može se napuniti vodom, a za to koristimo naredbu `gmx solvate`:

```
gmx solvate -cp Asc_newbox.gro -cs spc216.gro -o Asc_solv.gro
-p topol.top
```

U ovoj naredbi, `-cp` i `-cs` su ulazne konfiguracije proteina odnosno otapala (kutija s vodom je dostupna u GROMACS-ovoj knjižnici i vrijedi za svaki 3 site model). Opcija `-p` je potrebna da se broj dodanih molekula vode ispiše u `topol.top` datoteku, pod `[molecules]`.

Pitanje: Pogledati `topol.top` i primijetiti promjene u sekciji `[molecules]`, te važnost redoslijeda vrsta molekula. N.B. Za bilo koje drugo otapalo, naredba `solvate` neće ispisati broj dodanih molekula u `.top` datoteku. U tom slučaju, trebaju se dodati ručno.

5.1.3 Postavljanje sustava - dodavanje iona

Sada imamo kutiju s proteinom i otapalom, međutim, protein je nabit. Izlaz iz `pdb2gmx` nam je rekao da protein ima ukupni naboj $+3e$, zbog sastava aminokiselina. (Informacija o naboju proteina je sadržana u `topol.top`, u zadnjoj liniji `[atoms]` rubrike.) Budući da moramo imati elektroneutralan sustav, treba ga neutralizirati dodajući ione. U GROMACS-u

tome služi naredba `gmx genion`. Gmx genion čita topologiju sustava i zamjenjuje molekule vode s ionima koje korisnik odredi. Ulazna datoteka za to je tzv. run input datoteka s ekstenzijom `.tpr`. Nju stvara gmx grompp modul, koji procesira koordinatnu datoteku i topologiju da bi stvorio input na nivou atoma. Takva `.tpr` datoteka sadrži sve parametre za sve atome u sustavu. No, da bi došli do `.tpr` datoteke, trebamo još jednu dodatnu ulaznu datoteku, s ekstenzijom `.mdp`. Gmx grompp modul će sastaviti parametre iz `.mdp` s koordinatama i topologijom da bismo dobili `.tpr` datoteku:

```
gmx grompp -f ions.mdp -c Asc_solv.gro -p topol.top -o ions.tpr
```

Dobivenu `.tpr` datoteku prosljeđujemo u gmx genion modul:

```
gmx genion -s ions.tpr -o Asc_solv_ions.gro -p topol.top -pname
NA -nname CL -nn 3
```

U izborniku treba izabrati grupu "SOL" za ubacivanje iona, jer želim da nam ioni zamijene molekule otapala, a ne dijelove proteina. U genion naredbi, opcije su:

- `-s` je ulazna, strukturna datoteka (`.tpr`),
- `-o` je izlazna, koordinatna datoteka (`.gro`),
- `-p` definira to da se procesira topologija (`.top`) - uklanjaju se molekule vode, dodaju se ioni,
- `-pname` i `-nname` definiraju pozitivne i negativne ione,
- `-nn 3` govori genionu da doda 3 negativna naboja (upravo koliko je potrebno da neutralizira sustav).

Ako modul izbaci upozorenje i/ili pogrešku, to se može ignorirati ukoliko smo sigurni da to neće poremetiti simulaciju. To činimo dodavanjem naredbe `gmx genion -maxwarn n`, gdje je `n=1` ako je samo jedno upozorenje.

Pitanje: Pogledati `topol.top` i primijetiti promjene u sekciji [molecules].

5.1.4 Minimizacija energije

Sad imamo na raspolaganju neutralni sustav. No prije nego što počnemo s dinamikom, trebamo se pobrinuti da sustav nema steričkih smetnji ili nezgodnih geometrija. Zato relaksiramo strukturu kroz proces minimizacije energije (EM). Taj proces se provodi slično kao i dodavanje iona - koristi se grompp modul za sklapanje strukture, topologije i parametara simulacije u `.tpr` datoteku, no poslije toga, tu `.tpr` datoteku šaljemo u mdrun modul, koji će provesti EM.

Naredba za dobivanje `.tpr` datoteke:

```
gmx grompp -f minim.mdp -c Asc_solv_ions.gro -p topol.top -o
em.tpr
```

I naredba za pokretanje EM:

```
gmx mdrun -v -deffnm em
```

Opcija `-v` znači da mdrun modul ispisuje korake koje radi na terminalu. Opcija `-deffnm` definira imena ulaznih iz izlaznih datoteka. Izlazne datoteke

nakon EM:

- em.log - tekstualna datoteka, log file EM
- em.edr - energetska datoteka
- em.trr - puna trajektorija
- em.gro - konačna struktura

Pitanje: Je li EM bila uspješna? To možemo odrediti po iznosima potencijalne energije (koja se ispisuje na terminalu nakon EM) te po maksimalnoj sili. Energija mora biti negativna i za jednostavni protein u vodi je reda veličine $10^5 - 10^6 kJ$.

Pitanje: Koji je predznak i koliki je iznos E pot za protein u vodi? Gdje je naznačen F_{max} ? Što ako je F_{max} veća od $emtol$?

5.1.5 Ekvilibracija

Uz pomoć EM smo dobili početnu strukturu koju moramo ekvilibrirati prije nego počeno s pravom dinamikom. Ako bismo počeli s pravom dinamikom, sustav bi se mogao srušiti jer je otapalo optimizirano samo sa sobom, a ne nužno i s proteinom. Otapalo je potrebno dovesti na temperaturu na kojoj želimo simulirati i u pravilnu orijentaciju obzirom na protein. Ekvilibracija se u ovom slučaju radi u dvije faze. Prvo se sustav ekvilibrira u NVT ansamblu, da se dođe do prave temperature. Potom se ekvilibrira u NpT ansamblu - sustav se stavlja pod konstantni pritisak dok ne dođe do prave gustoće. Svrha posre.itp datoteke je da se se ograniči kretanje (*eng. position restraint*) svih "teških" atoma proteina, osim atoma vodika. Korisni su jer nam dozvoljavaju da se ekvilibrira otapalo oko proteina bez da se dogode promjene u strukturi proteina. Naredbe za izvršavanje ekvilibracije su iste kao i za EM:

```
gmx grompp -f nvt.mdp -c em.gro -r em.gro -p topol.top -o nvt.tpr
```

```
gmx mdrun -deffnm nvt -v
```

Pitanje: Pogledati .mdp datoteku za ovu fazu ekvilibracije. Koje su opcije stavljene za tcoupl i pcoupl? Zašto je gen vel = yes?

Energetska datoteka, nvt.edr, sadrži sve podatke sakupljene tokom simulacije o veličinama vezanim iz energiju.

Sljedećom naredbom se može dobiti ispis temperature za provedenu ekvilibraciju:

```
gmx energy -f nvt.edr -o temperature.svg
```

Kad se na terminalu pojavi izbornik s različitim veličinama, treba izabrati broj uz željenu veličinu.

Pitanje: Napravi plot temperature u vremenu. Kako se ponaša temperatura? Je li vrijeme ekvilibracije bilo dovoljno da se sustav dovede na željenu temperaturu? Je li vrijeme moglo biti i kraće?

Ekvilibracijom u NVT ansamblu smo stabilizirali temperaturu sustava,

no sad je potrebno stabilizirati tlak i posljedično gustoću sustava. Ekvilibracija u NpT ansamblu se pokreće na isti način:

```
gmx grompp -f npt.mdp -c nvt.gro -r nvt.gro -t nvt.cpt -p topol.top
-o npt.tpr
```

```
gmx mdrun -deffnm npt -v
```

- *P. Pogledati .mdp datoteku za NpT ekvibraciju i primijetiti koji su parametri različiti od onih za NVT ekvibraciju. Čemu služi .cpt datoteka?*

- *P. Napraviti plot tlaka u vremenu. Koliko fluktuiraju vrijednosti tlaka u vremenu? Kolika je prosječna vrijednost tlaka?*

- *P. Napraviti plot gustoće u vremenu. Koliko fluktuiraju vrijednosti gustoće? Kolika je prosječna vrijednost gustoće?*

- *P. Je li sustav dobro uravnotežen?*

5.1.6 Produkcija

Kad je sustav dobro uravnotežen, može se krenuti u produkcijski run. Koristimo checkpoint datoteku (.cpt) jer nastavljamo simulaciju na podatke iz ekvibracije.

```
gmx grompp -f md.mdp -c npt.gro -r npt.gro -t npt.cpt -p topol.top
-o md_0_1.tpr
```

```
gmx mdrun -deffnm md_0_1 -v
```

5.1.7 Analiza rezultata

Nakon simulacije, treba napraviti analizu sustava. Ovdje koristimo nekoliko osnovnih alata koji će nam dati informacije o proteinu. Prvi takav alat je trjconv. Ovdje procesuiramo trajektoriju kroz gmx trjconv da bismo korigirali periodičnost. Naredba je sljedeća:

```
gmx trjconv -s md_0_1.tpr -f md_0_1.xtc -o md_0_1_noPBC.xtc -pbc
mol -ur compact
```

U izborniku treba izabrati 0 (tj. "System"), a sve daljnje analize će se raditi na korigiranoj trajektoriji.

Prva veličina koju ćemo gledati je RMSD - korijen srednjeg kvadratnog odstupanja (*eng. root-mean-squared deviation*). RMSD je mjera prosječne udaljenosti između atoma (uglavnom na okosnici³ proteina) dva superponirana proteina. Tipično se koristi da se kvantitativno usporedi struktura nativnog proteina i proteina koji je djelomično smotan/razmotan. Generarna formula za RMSD glasi:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i^2}, \quad (5.1)$$

³Okosnica (*eng. backbone*) proteina je glavni lanac kovalentno vezanih atoma na kojeg se vežu ostali lanci atoma.

gdje je δ_i udaljenost između N parova ekvivalentnih atoma. Za dva seta od po n točaka, a i b , RMSD je definiran kao:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - b_i|^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((a_{ix} - b_{ix})^2 + (a_{iy} - b_{iy})^2 + (a_{iz} - b_{iz})^2)}. \quad (5.2)$$

GROMACS već ima ugrađeni alat za računanje RMSD-a, nazvan `gmx rms`, koji se poziva pomoću ovakve naredbe:

```
gmx rms -s md_0_1.tpr -f md_0_1_noPBC.xtc -o rmsd.svg -tu ns
```

U izborniku treba izabrati "Backbone" za RMSD račun. Opcija `-tu` služi za naznaku jedinice vremena (ns).

Također se mogu izračunati i fluktuacije RMSD veličine (RMSF). To postizemo naredbom:

```
gmx rmsf -s md_0_1.tpr -f md_0_1_noPBC.xtc -o rmsf.svg
```

U izborniku treba izabrati "Backbone" za RMSF račun.

P: Nacrtajte RMSD kao funkciju vremena i RMSF kao funkciju atomske koordinate. Koji atomi imaju najveći RMSF?

Druga standardna veličina za opis proteina je radijus giracije (*eng. radius of gyration*), koji je mjera kompaktnosti proteina. Definiran je preko mase atoma m_i i udaljenosti atoma od centra mase proteina r_i kao:

$$r_{gyr} = \sqrt{\frac{\sum m_i r_i^2}{m_i}}. \quad (5.3)$$

GROMACS računa radijus giracije pomoću ove naredbe:

```
gmx gyrate -s md_0_1.tpr -f md_0_1_noPBC.xtc -o gyrate.svg
```

P: Ako se protein razmotava ili smotava, radijus giracije će mu se mijenjati u vremenu. Izračunaj radijus giracije za Ascaphin i nacrtaj ga. Kako se ta veličina ponaša u vremenu? Što možemo zaključiti o proteinu na temelju toga?

Još jednu veličinu možemo mjeriti, a to je broj vodikovih veza (između proteina i vode), kojeg možemo dobiti korištenjem naredbe:

```
gmx hbond -f md_0_1_noPBC.xtc -s md_0_1.tpr -num hbnum.svg
```

Vodikova veza se definira geometrijski tako da udaljenost između dva O atoma maksimalno 0.35 nm, a H-O...O kut je 30°.

Pitanje: Izračunaj broj vodikovih veza pomoću i nacrtaj ih kao funkciju vremena. Što zaključujemo o proteinu prije i poslije simulacije?

Pomoću naredbe `gmx editconf` dobijemo pdb strukturu koju možemo vizualizirati u Pymolu:

```
gmx editconf -f md_0_1.gro -o md_0_1.pdb
```

Pitanje: Vizualiziraj protein nakon simulacije u PyMol-u. Superponiraj strukturu Ascaphina prije simulacije i poslije simulacije. Zaključi što se

5.2. PRIMJER 2: SIMULACIJA VODE PRI ATMOSFERSKIM UVJETIMA⁸⁷

dogodilo s proteinom. Što bi se dogodjalo s proteinom ako bismo produžili produkciju još 5 ns?

Za superponiranje strukture u Pymolu koristimo: desni prozor na strukturi Asc ->A-> align-> to molecule

Napravite film movie.pdb pomiću naredbe:

```
gmx trjconv -f md_0_1.trr -o movie.pdb -s md_0_1.tpr
```

Pitanje: S obzirom na ulaznu datoteku, što prikazuje film movie.pdb?

5.2 Primjer 2: Simulacija vode pri atmosferskim uvjetima

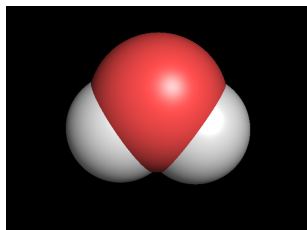
5.2.1 Priprema simulacijske kutije

U ovom primjeru napraviti ćemo simulaciju SPC/E [18] modela vode pri tlaku $P=1$ atm i $T=300$ K. Za početak, treba napraviti topologiju pomoću datoteke water.pdb koja ima zapisanu geometriju molekule vode. To činimo pomoću naredbe:

```
gmx pdb2gmx -f water.pdb -o water.gro -water spce
```

P: Kako su definirani unutarmolekularni potencijali? Nacrtajte potencijal OH veze te potencijal kuta HOH.

P: Kako su definirani međumolekularni potencijali (O-O, H-H i O-H)? Koliko iznose L-J konstante ε i σ ?



Slika 5.5: Geometrija molekule vode. O atom (crvena boja), H atomi (bijela boja).

Zatim trebamo definirati veličinu simulacijske kutije kako bismo je mogli napuniti molekulama vode. Neka broj molekula vode bude $N = 500$. Na koji način možemo odrediti veličinu kutije? Veličina kutije treba biti takva da odgovara gustoći tekuće vode. Gustoća vode iznosi $\rho = 0.997 \text{ g/cm}^3$, a molarna masa $M = 18 \text{ g/mol}$. Molarni volumen vode stoga iznosi $V_m = M/\rho = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. U jednom molu vode nalazi se Avogardov broj molekula $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ koje zauzimaju molarni volumen V_m , pa ćemo izračunati volumen V kojeg zauzima $N = 500$ molekula:

$$\frac{N_A}{V_m} = \frac{N}{V}$$

$$V = \frac{N \cdot V_m}{N_A} = \frac{500 \cdot 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = \frac{500 \cdot 18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3}{6.022 \cdot 10^{23}} = 14.945 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 14.945 \text{ nm}^3.$$

Iz prethodnog izraza računamo duljinu brida simulacijske kutije: $L = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{14.945 \text{ nm}^3} = 2.46 \text{ nm}$. (Gromacs koristi nm kao mjernu jednicu duljine).

Sada kada znamo koliko velika simulacijska kutija nam treba, možemo je napuniti molekulama vode. To činimo pomoću naredbe:

```
gmx insert-molecules -ci water.gro -box 2.46 2.46 2.46 -nmol
500 -o start.gro
```

Konačna konfiguracija nalazi se u datoteci start.gro (uvjeri se pogledom u tu datoteku!). U datoteci topol.top promijenite broj molekula u 500.

5.2.2 Minimizacija energije

U početnoj konguraciji sustav nije u optimalnom stanju, odnosno u minimumu energije pa treba to postići i to naredbom:

```
gmx grompp -f em.mdp -c start.gro -p topol.top -o em.tpr
```

Naredba za pokretanje minimizacije energije:

```
gmx mdrun -deffnm em
```

Opcija -v znači da mdrun modul ispisuje korake koje radi na terminalu. Opcija -deffnm definira imena ulaznih izlaznih datoteka. Je li minimizacija bila uspješna? To možemo odrediti po iznosima potencijalne energije (koja se ispisuje na terminalu nakon minimizacije) te po maksimalnoj sili.

5.2.3 Ekvilibracija

Uz pomoć minimizacije energije dobili smo početnu strukturu koju moramo ekvilibrirati prije nego počnemo s pravom dinamikom. To radimo kako bi sustav “zaboravio” na svoje početno stanje i došao u stanje željene temperature i gustoće. Ekvilibracija se u ovom slučaju radi u dvije faze. Prvo se sustav ekvilibrira u NVT ansamblu, da se dodje do prave temperature ($T=300$ K, odnosno sobna temperatura). Potom se ekvilibrira u NpT ansamblu - sustav se stavlja pod konstantni tlak ($P = 1 \text{ atm}$) dok sustav ne dođe do prave gustoće.

P. Otvorite datoteku nvt.mdp. Što se sve u njoj nalazi?

P. Koji je integracijski algoritam korišten? Koliko je duga ekvilibracija i koliki je vremenski korak?

P. Koji je termostat korišten? Je li korišten i barostat?

Naredbe za izvršavanje ekvilibracije su iste kao i za minimizaciju energije:

```
gmx grompp -f nvt.mdp -c em.gro -r em.gro -p topol.top -o nvt.tpr
```


5.2. PRIMJER 2: SIMULACIJA VODE PRI ATMOSFERSKIM UVJETIMA89

```
gmx mdrun -deffnm nvt
```

Energetska datoteka, nvt.edr, sadrži sve podatke sakupljene tokom simulacije o veličinama vezanim iz energiju. Sljedećom naredbom se može dobiti ispis temperature za provedenu ekvilibraciju:

```
gmx energy -f nvt.edr -o temperature.xvg
```

Kad se na terminalu pojavi izbornik s različitim veličinama, treba izabrati broj uz željenu veličinu.

P. Napravi plot temperature u vremenu. Kako se ponaša temperatura? Je li vrijeme ekvibracije bilo dovoljno da se sustav dovede na željenu temperaturu? Je li vrijeme moglo biti i kraće?

Ekvilibracijom u NVT ansamblu smo stabilizirali temperaturu sustava, no sad je potrebno stabilizirati tlak i posljedično gustoću sustava. Ekvilibracija u NPT ansamblu se pokreće na isti način (ulazne datoteke su one koje su izašle iz prethodnog koraka). Koristimo checkpoint datoteku (nvt.cpt) jer nastavljamo simulaciju na podatke iz prvog dijela ekvibracije:

```
gmx grompp -f npt.mdp -c nvt.gro -r nvt.gro -t nvt.cpt -p topol.top  
-o npt.tpr
```

```
gmx mdrun -deffnm npt
```

P. Napraviti plot tlaka u vremenu. Koliko fluktuiraju vrijednosti tlaka u vremenu? Kolika je prosječna vrijednost tlaka? Treba li ponoviti ekvilibraciju?

P. Napraviti plot gustoće u vremenu. Koliko fluktuiraju vrijednosti gustoće? Kolika je prosječna vrijednost gustoće?

P. Je li sustav dobro uravnotežen?

5.2.4 Produkcija

Kad je sustav dobro uravnotežen, može se krenuti u produkcijski run.

```
gmx grompp -f prod.mdp -c npt.gro -t npt.cpt -p topol.top -o  
md_0_1.tpr
```

```
gmx mdrun -deffnm md_0_1
```

P. Pomoću naredbe gmx energy -f md_0_1.edr -o energy.xvg odredi energiju sustava.

P. Pomoću iste naredbe odredi LJ-SR (Lennard-Jones short-range interakcija) i Coulomb-SR (elektrostatska short-range interakcija). Prikaži na istom grafu sve tri energije i usporedi ih.

5.2.5 Analiza rezultata

Radikalna distribucijska funkcija

Iz datoteke md_0_1.gro trebamo napraviti datoteku index.ndx koja nam služi za izračun svih funkcija $g(r)$. To postizemo naredbom:

```
gmx make_ndx -f md_0_1.gro -o index.ndx
```

Zatim možemo izračunati $g(r)$ za sve parove atoma (*pazite da uvijek sačuvate datoteku pod odgovarajućim imenom!*):

```
gmx rdf -f md_0_1.trr -n index.ndx -o rdf.xvg
```

P. Nacrtajte $g(r)$ za parove HH, OO i OH na istom grafu. Što nam ovaj podatak govori o strukturi vode?

Srednje kvadratno odstupanje i difuzijski koeficijent

Srednje kvadratno odstupanje (MSD) ćemo izračunati preko naredbe:

```
gmx msd -f md_0_1.trr -n index.ndx -s md_0_1.tpr -o msd.xvg
```

P. Napravite račun za molekulu vode. Koliko iznosi difuzijski koeficijent? (Otvorite datoteku msd.xvg!)

P. Nacrtajte graf msd vs. t.

Autokorelacijska funkcija brzine i spektralna gustoća

Autokorelacijsku funkciju brzine (vacf) dobijemo pomoću naredbe:

```
gmx velacc -f md_0_1.trr -n index.ndx -o vacf.xvg -os spectrum.xvg
```

Output su datoteke vacf.xvg i spectrum.xvg. U datoteci spectrum.xvg se nalazi vibracijski spektar nekog atoma, a vrhovi u spektru odgovaraju vibracijskim frekvencijama. Ovaj podatak usporediv je s eksperimentalnim podacima iz Ramanovog i infracrvenog raspršenja.

P. Nacrtajte i usporedite vacf za atome O i H.

P. Nacrtajte i usporedite spektralne gustoće. Što primjećujete?

Literatura

- [1] Chaikin, P.M. and Lubensky, T.C. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [2] Allen, M.P. and Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, USA, **1989**.
- [3] Hinchliffe, A. *Molecular Modelling for Beginners*. John Wiley & Sons, USA, **2003**.
- [4] Jorgensen, W.L.; Madura, J.D. and Swenson, C.J. Optimized inter-molecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**. 106(22), 6638.
- [5] Hansen, J.P. and McDonald, I. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, Elsevier, Amsterdam, 3rd edition, **2006**.
- [6] Šips, V. *Uvod u statističku fiziku: Vladimir Šips. -. Školska knjiga*, Zagreb, **1990**.
- [7] Haile, J.M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1st edition, **1992**.
- [8] Boon, J. and Yip, S. *Molecular Hydrodynamics*. Dover books on physics. Dover Publications, **1991**.
- [9] Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H. and Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **1953**. 21(6), 1087.
- [10] Frenkel, D. and Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, Inc., USA, 1st edition, **1996**.
- [11] Kolafa, J. and Perram, J.W. Cutoff errors in the ewald summation formulae for point charge systems. *Mol. Sim.*, **1992**. 9(5), 351.
- [12] Petersen, H.G. Accuracy and efficiency of the particle mesh ewald method. *J. Chem. Phys.*, **1995**. 103(9), 3668.

- [13] Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M.L.; Darden, T.; Lee, H. and Pedersen, L.G. A smooth particle mesh ewald method. *J. Chem. Phys.*, **1995**. 103(19), 8577.
- [14] Deserno, M. and Holm, C. How to mesh up ewald sums. i. a theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. *J. Chem. Phys.*, **1998**. 109(18), 7678.
- [15] Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A.E. and Berendsen, H.J.C. Gromacs: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.*, **2005**. 26(16), 1701.
- [16] Kutzner, C.; Van Der Spoel, D.; Fechner, M.; Lindahl, E.; Schmitt, U.W.; De Groot, B.L. and Grubmüller, H. Speeding up parallel gromacs on high-latency networks. *J. Comput. Chem.*, **2007**. 28(12), 2075.
- [17] Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D. and Lindahl, E. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**. 4(3), 435.
- [18] Berendsen, H.J.C.; Postma, J.P.M.; van Gunsteren, W.F. and Hermans, J. *Intermolecular Forces*, chapter Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration, pages 331–342. Springer, Dordrecht, **1981**.