

Požadavky ke zkoušce pro předmět Statistická termodynamika, molekulové modelování a simulace (N403023)

Základní principy statistické mechaniky, ergodická hypotéza. Fázový prostor.

Matematická předmluva: Gaussův integrál. Stirlingova formule (odvození). Metoda sedlového bodu. Matematická statistika – základní rozdělení: binomické, Poissonovo, normální. Pojem střední hodnoty a fluktuace.

Mikrokanonický soubor. Entropie jako míra chaosu. Vztah mezi statistickou mechanikou a termodynamikou. Podmínky rovnováhy. Směšovací entropie. Gibbsův paradox. Podmínka platnosti boltzmannovské (klasické) statistiky.

Kanonický soubor. Boltzmannův faktor. Entropie. Klasická partiční funkce ve fázovém prostoru. Ilustrace použití na modelu ideálního plynu.

Ideální plyn s vnitřními stupni volnosti (neinteragující molekuly). Vibrační a rotační módy. Energie a tepelná kapacita jednotlivých příspěvků; nízkoteplotní a vysokoteplotní limita. Výpočet rovnovážné konstanty chemických reakcí v ideální plynné fázi.

Viriálový a ekvipartiční teorém. Grandkanonický soubor.

Diskrétní a spojitý modely interakcí. Síly mezi molekulami, silové pole (vazebné a nevazebné síly, nastavení parametrů, kombinační pravidla).

Neideální chování látek. Korelační (distribuční) funkce. Strukturní faktor. Viriálový rozvoj. OZ integrální rovnice.

Molekulová dynamika: typy algoritmů pro různé systémy, integrátory pro spojitý modely (Verletův algoritmus a ekvivalentní formulace, reverzibilita a zachování energie, chyba integrace). Teplota v mikrokanonickém MD souboru, simulace za konstantní teploty (kanonické a nekanonické metody a jejich vlastnosti a problémy).

Metoda Monte Carlo: integrace MC a importance sampling. Metropolisův algoritmus (Markovův řetězec, detailní rovnováha a mikroreverzibilita), zlomek přijatých konfigurací. Generátor náhodných čísel.

Počítačový experiment (start, zrovnovážení, analýza dat, odhad chyb). Periodické okrajové podmínky, nejbližší sousedé, dlouho- a krátkodosahové síly (korekce, Ewaldova sumace, metoda reakčního pole), algoritmy, optimalizace.

Měření veličin: Mechanické: vnitřní energie, tlak. Entropické: Helmholtzova/Gibbsova energie, umbrella sampling apod., Widomova metoda, histogram reweighting, integrace střední síly, metadynamika. Strukturní: radiální distribuční funkce a strukturní faktor.

Pokročilé metody Monte Carlo: Neboltzmannovské a preferenční vzorkování, implementace MC v různých souborech (mikrokanonický, izobarický, grandkanonický, Gibbsův). Vibrující a tuhé vazby, algoritmus SHAKE.

Kinetické veličiny v MD, rovnovážné a nerovnovážné metody. Časová autokorelační funkce, Greenovy–Kubovy vzorce, Einsteinovy vztahy na příkladu difuzivity.