

### Transportní jevy

1/35 s13/4

Transportní (kinetické) jevy: difúze, elektrická vodivost, viskozita (vnitřní tření), vedení tepla ...  
 NE: konvekce, turbulence, sálání...

- Tok (flux)** (též zobecněný tok) hmoty, náboje, hybnosti, tepla ... :  
 $\vec{J}$  = množství dané veličiny přenesené jednotkovou plochou (kolmou k vektoru toku) za jednotku času.  
 Jednotky: tok energie/tepla:  $J \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} = W \text{ m}^{-2}$   
 proudová hustota:  $C \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} = A \text{ m}^{-2}$   
 hmotnostní tok:  $kg \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$   
 molární tok (tok látkového množství):  $mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- Příčina = (zobecněná, termodynamická) **síla**  
 $\vec{J}$  = - gradient jistého **potenciálu**  
 (chemický potenciál, elektrický potenciál vs. teplota, koncentrace)
- V případě malých sil platí **přímá úměrnost**  
 $\vec{J} = \text{konst} \cdot \vec{F}$

V plynech lze k výpočtu použít **kinetickou teorii**: molekuly (v nejjednodušší variantě tuhé kuličky) létají prostorem a občas se srazí  
 \*Někdy **tok** je definován jako integrální (extenzivní) veličina = vše co projde danou plochou (průřezem), výše definovaná diferenciální veličina (vektor) se pak nazývá buď **hustota toku (flux density)** nebo **intenzita toku**.

### Druhý Fickův zákon – ukázka

plot/cukr.sh 6/35 s13/4

**Ukázka.** Coca-Cola ve válci (výška sloupce 10 cm) opatrně převrstvíme čistou vodou (10 cm). Za jak dlouho bude koncentrace u hladiny rovna polovině koncentrace u dna?

Pro matematicky zdatné jedince řešení Fourierovou metodou:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad c(x, 0) = \begin{cases} c_0 & x < L/2 \\ 0 & x > L/2 \end{cases} \quad \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial c}{\partial x}(L, t) = 0$$

$$c(x, t) = \sum_i c_{x,i}(x) c_{t,i}(t), \quad \frac{1}{c_{t,i}} \frac{\partial c_{t,i}}{\partial t} = \frac{D}{c_{x,i}} \frac{\partial^2 c_{x,i}}{\partial x^2} = \lambda_i, \quad \lambda_0 = 0, \lambda_i = -\frac{(2i-1)^2 \pi^2}{L^2} D$$

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} + \frac{2c_0}{\pi} \left[ \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right) - \frac{1}{3} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{3^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) + \frac{1}{5} \cos\left(\frac{5\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{5^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \dots \right]$$

### Difúze – makroskopický pohled

2/35 s13/4

**První Fickův zákon:** Difúzní tok  $J_i$  látky  $i$

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$$

je úměrný **gradientu koncentrace**

$$\vec{\nabla} c_i = \text{grad } c_i = \left( \frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z'} \right) c_i = \left( \frac{\partial c_i}{\partial x'}, \frac{\partial c_i}{\partial y'}, \frac{\partial c_i}{\partial z'} \right)$$

$D_i$  = koeficient difúze (difúzivita) látky  $i$ , jednotky:  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

**Příklad.** Trubice tvaru U délky  $l = 20 \text{ cm}$  a průřezu  $A = 0.3 \text{ cm}^2$  má na obou koncích fritu. Jeden konec je ponořen v Coca-Cole (11 hm.% cukru) a druhý v čisté vodě. Kolik cukru prodifunduje za den?  $D_{\text{sacharóza}}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

$110 \text{ g}$  cukru v litru:  $c_w = 110 \text{ g dm}^{-3} = 110 \text{ kg m}^{-3}$   
 $\text{grad } c_w = c_w/l = 550 \text{ kg m}^{-4}$   
 $D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$   
 $J = D \text{ grad } c_w = 2.56 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $m = JAt = 2.56 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \times 0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \times 24 \times 60^2 \text{ s} = 7.4 \times 10^{-7} \text{ kg} = \underline{0.74 \text{ mg}}$

### Difúze a Brownův pohyb

traj/brown.sh 7/35 s13/4

Řeším druhou Fickovu rovnici pro látkové množství  $n$  pro  $t = 0$  na ploše  $x = 0$  o velikosti  $A$  v počátku. Dostanu Gaussovo rozložení (viz Maple):

$$1D: c(x, t) = \frac{n}{A} (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$3D: c(\vec{r}, t) = n (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

**Reinterpretace:**  $\propto$  pravděpodobnost nalezení jedné částice, je-li v  $t = 0$  na ploše  $x = 0$  / v bodě  $\vec{r} = (0, 0, 0)$

- $1D: \langle x^2 \rangle = 2Dt$
- $3D: \langle r^2 \rangle = 6Dt$

Předchozí příklad řádově:  $t \approx x^2/2D = 4$  měsíce (pro  $x = 0.1 \text{ m}$ )

### Difúze – mikroskopický pohled

3/35 s13/4

Tok látky je dán střední rychlostí molekul  $\vec{v}_i$ :

$$\vec{J}_i = \vec{v}_i c_i$$

Termodynamická síla je minus gradient chemického potenciálu:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} \left( \frac{\mu_i}{N_A} \right) = -\frac{k_B T}{c_i} \vec{\nabla} c_i$$

kde jsme použili vztah pro  $\infty$  zředění,  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i/c^\circ)$ .

Pohybuje-li se molekula rychlostí  $\vec{v}_i$ , působí na ní síla odporu prostředí (přibližně) úměrná rychlosti:

$$\vec{F}_i^{\text{tření}} = -f_i \vec{v}_i \quad f_i^{\text{tření}} \propto \begin{cases} v^0 \text{ smykové, valivé} \\ v^1 \text{ laminární, mikrosvět} \\ v^2 \text{ turbulentní} \end{cases}$$

kde  $f_i = f_i^{\text{tření}}/v$  je koeficient tření. Obě síly jsou v rovnováze,

$$f_i^{\text{tření}} + \vec{F}_i = 0 \quad \text{t.j.} \quad -f_i \vec{v}_i = f_i \vec{F}_i = f_i \left( -\frac{k_B T}{c_i} \vec{\nabla} c_i \right) \Rightarrow \vec{v}_i = \frac{k_B T}{f_i c_i} \vec{\nabla} c_i$$

Porovnáním s  $\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$  dostaneme **Einsteinovu rovnici**:  $D_i = \frac{k_B T}{f_i}$

též Einsteinova-Smoluchovského rovnice  
 příklad obecnější „věty o disipaci fluktuací“ (fluctuation-dissipation theorem)

### Výpočty v Maple

cd ../maple; xmaple brown.mw 8/35 s13/4

```
> restart;
> assume(DD>0, t>0);
> c:=exp(-x^2/(4*DD*t))/sqrt(4*Pi*DD*t);
normalizace
> int(c,x=-infinity..infinity);
1
dosazení do rovnice pro vedení tepla
> diff(c,t)-DD*diff(c,x,x);
1/8 DD^-2 t^-2 sqrt(pi DD^-1 t) - 1/4 DD^-2 t^-2 sqrt(pi DD^-1 t) - DD*(1/4 DD^-2 t^-2 sqrt(pi DD^-1 t) + 1/8 DD^-2 t^-2 sqrt(pi DD^-1 t))
po zjednodušení dá nulu
> simplify(0);
0
střední posunutí (x) je nula
> int(c*x,x=-infinity..infinity);
0
střední kvadratické posunutí (x^2)
> int(c*x^2,x=-infinity..infinity);
2*t*DD-
>
```

### Einsteinova-Stokesova rovnice

blend-g che/sucrose 4/35 s13/4

Pro koloidní částice či velké kulovité molekuly o poloměru  $R_i$  v kapalině o viskozitě  $\eta$  platí Stokesův vzorec

$$\vec{f}_i = 6\pi\eta R_i \vec{v}_i$$

$\Rightarrow$  Einsteinova-Stokesova rovnice:

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} \Rightarrow D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}$$

Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

$$R_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i}$$

který je roven jisté efektivní velikosti molekuly (vč. např. solvatační slupky)

**Příklad.** Odhadněte velikost molekuly sacharózy.  $\eta_{\text{voda}}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0.891 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ ,  $D_{\text{sacharóza}}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

### Brownův pohyb jako náhodná procházka

show/galton.sh 9/35 s13/4

(Smoluchowski, Einstein)

za čas  $\Delta t$  se posunu náhodně

- o  $\Delta x$  s pravděpodobností 1/2
- o  $-\Delta x$  s pravděpodobností 1/2

V čase  $2n\Delta t$  je pravděpodobnost polohy v bodě  $x = 2k\Delta x$ ,  $-n \leq k \leq +n$ , rovna

$$\pi(n, k) = \binom{2n}{n-k} 4^{-n}$$

Limita pro  $n \rightarrow \infty$  je Gaussovo rozdělení

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \frac{\sqrt{\Delta t}}{\Delta x} \exp\left[-\frac{x^2 \Delta t}{2t \Delta x^2}\right]$$

což je pro  $2D = \Delta x^2/\Delta t$  to samé co  $c(x, t)$

galton.sh = video + porovnání binomické + Gaussovo (show/gb.sh)  
 video = https://www.youtube.com/watch?v=6YDHBfVivIs

### Druhý Fickův zákon

5/35 s13/4

Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem):  
 za  $dt$  do objemu  $dV = dx dy dz$  přiteče:

$$\begin{aligned} dn &= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - J_x(x+dx)] dy dz \\ &= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - \left\{J_x(x) + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx\right\}] dy dz \\ &= - \sum_{x,y,z} \frac{\partial J_x}{\partial x} dx dy dz = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV = -\vec{\nabla} \cdot (-D \vec{\nabla} c) dV \\ &= D \vec{\nabla}^2 c dV = D \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c dV \end{aligned}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i$$

**1D verze (např. v kapiláře):**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

Tento typ je znám jako „rovnice vedení tepla“  
 a patří mezi parabolické parciální diferenciální rovnice

### Brownův pohyb jako náhodná procházka

show/convol.sh 200000 10/35 s13/4

Odvození s použitím **centrální limitní věty**:

- v jednom kroku:  $\text{Var } x^{(x)=0} = \Delta x^2$
- v  $n$  krocích (za čas  $t = n\Delta t$ ):  $\text{Var } x = n\Delta x^2$   
 $\Rightarrow$  Gaussovo normální rozdělení se  $\sigma = \sqrt{n\Delta x^2} = \sqrt{t/\Delta t} \Delta x$ , tj.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-x^2/2\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \frac{\sqrt{\Delta t}}{\Delta x} \exp\left[-\frac{x^2 \Delta t}{2t \Delta x^2}\right]$$

což je pro  $2D = \Delta x^2/\Delta t$  to samé co  $c(x, t)$

### Einsteinovo odvození

11/35  
s13/4

Náhodná procházka v 1 proměnné:

$\phi(\delta x)$  = hustota pravděpodobnosti, že částice za  $\delta t$  odcestuje o  $\delta x$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\delta x) d\delta x = 1, \quad \phi(-\delta x) = \phi(+\delta x)$$

Vývoj hustoty (pravděpodobnosti)  $\rho(x, t)$  částice za čas  $\delta t$ :

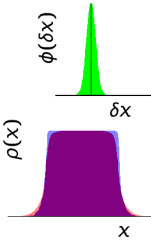
$$\rho(x, t + \delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x + \delta x, t) \phi(\delta x) d\delta x$$

$$\rho(x + \delta x, t) = \rho(x, t) + \delta x \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \dots$$

Po integraci (liché členy vypadnou, vyšší zanedbáme):

$$\rho(x, t + \delta t) \approx \rho(x, t) + \delta t \frac{\partial \rho}{\partial t} \approx \rho(x, t) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta x^2}{2} \phi(\delta x) d\delta x$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad D = \frac{1}{\delta t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta x^2}{2} \phi(\delta x) d\delta x$$



### Disipativní částicová dynamika (DPD)

16/35  
s13/4

Pohybové rovnice:

$$m \ddot{r}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{f}_{ij}^C + \vec{f}_{ij}^D + \vec{f}_{ij}^R)$$

kde  $\vec{f}_{ij}^C$  je párová síla (C jako Conservative).

Disipace rychlosti je ve směru  $\hat{r}_{ij}$  ( $\Rightarrow$  zachování těžiště):

$$\vec{f}_{ij}^D = -f \omega^D(r_{ij}) (\nabla_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij}, \quad \hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

náhodná síla působí ve směru  $\hat{r}_{ij}$  (R = Random):

$$\vec{f}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij}$$

Příslušný "fluctuation-dissipation theorem" je (uvádím bez důkazu):

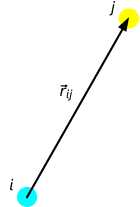
$$\omega^D = [\omega^R]^2, \quad \sigma = 2k_B T f$$

●  $\xi = \xi(t)$  je normovaná Gaussovská síla,  $\langle \xi(t') \xi(t) \rangle = \delta(t-t')$

●  $\omega$  (příp.  $\omega_{ij}$ ) je krátkodosahové, např.  $\omega^R(r) = 1 - r/r_{\text{cutoff}}$

●  $r_{\text{cutoff}} \approx$  typická coarse-grained velikost

$$[\xi] = s^{-1/2}$$



### Langevinova rovnice

12/35  
s13/4

(Koloidní) částice ve viskózním prostředí + náhodné nárazy:

$$m \ddot{x} = f - \zeta \dot{x} + X(t)$$

●  $f$  = „normální“ (konzervativní) síla – zatím  $f = 0$

●  $\zeta$  = koeficient tření; koule:  $\zeta = n\pi\eta R$  (Stokes),  $n = 4|6$  pro ideálně hladkou/drsnou kouli

●  $X$  je **náhodná síla**: pravděpodobnostní rozdělení nezávisí na  $t$ ,  $\langle X(t) \rangle = 0$ ,  $\langle X(t)X(t') \rangle = A \delta(t-t')$

Znásobíme  $x$  a upravíme:

$$d^2(\frac{1}{2}x^2)/dt^2 = d(\dot{x}x)/dt$$

$$m \ddot{x}x = -\zeta \dot{x}x + Xx$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - m \dot{x}^2 = -\frac{\zeta}{2} \frac{d}{dt}(x^2) + Xx$$

Aplikujeme kanonickou střední hodnotu a  $\langle X(t)x \rangle = 0$ :

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - k_B T = -\frac{\zeta}{2} \frac{d}{dt}(x^2)$$

### Fokkerova-Planckova rovnice

17/35  
s13/4

Uvažujeme hustotu pravděpodobnosti  $\rho(x, p)$ ,  $p = m\dot{x}$  (pro 1 částici):

$$\int \rho(x, p, t) dx dp = 1$$

Pravděpodobnost nalezení částice v oblasti  $A = \delta x \times \delta p$

$$\int_A \rho(x, p, t) dx dp \approx \rho(x, p, t) \delta x \delta p$$

Změna v čase: tok pravděpodobnosti 4 stěnami A

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \delta x \delta p = -[(\rho \dot{x})(x + \delta x) - (\rho \dot{x})(x)] \delta p - [(\rho \dot{p})(p + \delta p) - (\rho \dot{p})(p)] \delta x$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial x \rho}{\partial x} - \frac{\partial p \rho}{\partial p}$$

Nebo zcela formálně z rovnice kontinuity (pravděpodobnost se neztrácí):

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

### Langevinova rovnice

13/35  
s13/4

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - k_B T = -\frac{\zeta}{2} \frac{d}{dt}(x^2)$$

To je lineární diferenciální rovnice pro  $\frac{d}{dt}(x^2)$ , řešíme separací proměnných:

$$\frac{d}{dt}(x^2) = \frac{2k_B T}{\zeta} + \text{const} e^{-\zeta t/m} \stackrel{t \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2k_B T}{\zeta}$$

po integraci

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} t + \frac{Cm}{\zeta} [1 - e^{-\zeta t/m}]$$

Zanedbáme „náběh“ pro krátké časy

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad \text{kde } D = \frac{k_B T}{\zeta}$$

Odvodili jsme znovu Einsteinovu-Smoluchovského rovnici (fyzikální rovnice pro dané  $T$ ).

Pro použití v simulacích (stochastický termostat) ale potřebujeme vztah pro náhodnou sílu  $X(t)$  pro dané  $T$ !

### DPD: odvození

18/35  
s13/4

Fokkerova-Planckova rovnice:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial x \rho}{\partial x} - \frac{\partial p \rho}{\partial p}, \quad \dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = f^C + f^D + f^R$$

a rozšíříme na  $N$  částic ve 3D:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{L}^C \rho + \mathcal{L}^{D+R} \rho$$

$$\mathcal{L}^C = -\sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \sum_{\langle ij \rangle} \vec{f}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i}$$

$$\mathcal{L}^{D+R} = \sum_{\langle ij \rangle} \vec{r}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \left[ \vec{f}_{ij}^D(r_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \nabla_{ij}) + [\sigma \omega^R(r_{ij})]^2 \vec{r}_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right]$$

Nejsložitější je poslední člen: představme si jen „difúzi v  $p$ “ (bez párových sil) způsobenou náhodnou silou. Pak je to vlastně 2. Fickův zákon,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2}$ , viz Einsteinovo odvození.

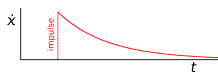
(chtělo by pořádně přepočítat)

### Věta o disipaci fluktuací (fluctuation-dissipation theorem)

14/35  
s13/4

Langevinova rovnice pro  $f = 0$ :

$$\ddot{x} = -\frac{\zeta}{m} \dot{x} + \frac{1}{m} X(t)$$



kde  $X(t)$  je (Gaussovská) náhodná síla:  $\langle X(t) \rangle = 0$ ,  $\langle X(t)X(t') \rangle = A \delta(t-t')$ ,  $A = ?$

Explicitní řešení pro rychlost: každý impuls  $X(t)$  exponenciálně relaxuje k nule, víc impulsů zintegrujeme:

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(0) e^{-\frac{\zeta}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t X(t') e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} dt' \stackrel{t \rightarrow \infty}{\text{historie}} \dot{x}(0) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^0 X(t) e^{\frac{\zeta}{m}t} dt = \frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t) e^{-\frac{\zeta}{m}t} dt$$

Chceme  $T$ ! Střední kinetická energie:

$$\langle m \dot{x}^2 \rangle = m \left\langle \left( \frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t) e^{-\frac{\zeta}{m}t} dt \right) \left( \frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t') e^{-\frac{\zeta}{m}t'} dt' \right) \right\rangle$$

$$= \frac{1}{m} \int_0^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt A \delta(t-t') e^{-\frac{\zeta}{m}(t+t')} = \frac{1}{m} \int_0^{\infty} dt A e^{-\frac{\zeta}{m}2t} = \frac{A}{2\zeta}$$

$$\langle m \dot{x}^2 \rangle = k_B T \Rightarrow A = 2\zeta k_B T = \frac{2(k_B T)^2}{D}$$

### DPD: odvození

19/35  
s13/4

$$\mathcal{L}^C = -\sum_i \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \sum_{\langle ij \rangle} \vec{f}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i}$$

$$\mathcal{L}^{D+R} = \sum_{\langle ij \rangle} \vec{r}_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \left[ \vec{f}_{ij}^D(r_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \nabla_{ij}) + [\sigma \omega^R(r_{ij})]^2 \vec{r}_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right]$$

● Stacionarita:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

● Stejně řešení jako bez DPD:  $\rho = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp[-\beta \mathcal{H}]$ , tj.  $\mathcal{L}^C \rho = 0$

● Tedy požadují  $\mathcal{L}^{D+R} \rho = 0$ , splněno pro  $\omega^D = [\omega^R]^2$ ,  $\sigma^2 = 2k_B T f$   
Pozn.: ta 2 je tam proto, že  $\left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \mathcal{H}$  dá 2x ten samý člen  $\vec{v}_i - \vec{v}_j$   
(chtělo by pořádně přepočítat)

### Langevinův termostat a Brownská dynamika

15/35  
s13/4

V simulaci  $X(t)$  nahradíme impulsem  $A\xi/\sqrt{h}$  v každém časovém kroku  $h$ , kde  $\xi$  je náhodné číslo s normálním rozdělením.

● Jako termostat: vzorkuje všechny stupně volnosti (i hybnost v periodických okrajových podmínkách)

● Nezachovává hybnost a těžiště

● Jako Brownská dynamika: kinetický model implicitního rozpouštědla

### Disipativní částicová dynamika (DPD)

Vhodná pro coarse-grained (hrubozrné, zhrubové) simulace:

● Skupiny atomů (např. 4 H<sub>2</sub>O v silovém poli MARTINI) nahrazeny superčásticí, jejíž interakční potenciál vhodně nastavím (empiricky, porovnáním s full-atom simulací).

● Vnitřní pohyby aproximovány náhodnými šťouchanci: Aby toto bylo realistické, musí se zachovávat hybnost ( $\Rightarrow$  správné hydrodynamické chování).

### Kinetické veličiny

20/35  
s13/4

Zajímají nás koeficienty představující (lineární) odezvu na (malou) poruchu:

$$\vec{J}_{\text{átky}} A = -D \nabla C_A$$

$$\vec{J}_{\text{tepla}} = -\lambda \nabla T$$

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = P_{xy}$$

Metody:

● EMD (equilibrium molecular dynamics), simulace v rovnováze  
např.  $D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle / 6t$

● NEMD (non-equilibrium molecular dynamics), simulace pod vlivem vnější síly či poruchy

### Teorie lineární odezvy: statická porucha

21/35  
s13/4

- přidejme poruchu s energií  $\Delta H$ ,  $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + \Delta \mathcal{H}$
- měřme veličinu  $B$  v kanonickém souboru (s poruchou):

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\langle B \rangle' = \frac{\int B \exp(-\beta \mathcal{H}') dpdq}{\int \exp(-\beta \mathcal{H}') dpdq} \approx \frac{\int B \exp(-\beta \mathcal{H})(1 - \beta \Delta \mathcal{H}) dpdq}{\int \exp(-\beta \mathcal{H})(1 - \beta \Delta \mathcal{H}) dpdq}$$

$$= \frac{\langle B \rangle - \beta \langle B \Delta \mathcal{H} \rangle}{1 - \beta \langle \Delta \mathcal{H} \rangle} \approx (\langle B \rangle - \beta \langle B \Delta \mathcal{H} \rangle)(1 + \beta \langle \Delta \mathcal{H} \rangle) \approx \langle B \rangle - \beta (\langle \Delta \mathcal{H} B \rangle - \langle \Delta \mathcal{H} \rangle \langle B \rangle)$$

$$= \langle B \rangle + \text{Cov}(B, \Delta \mathcal{H}) \stackrel{\langle B \rangle = 0}{=} -\beta \langle \Delta \mathcal{H} B \rangle$$

**Příklad.** Klasický harmonický oscilátor  $\mathcal{H} = \frac{1}{2}x^2$ , porucha  $\Delta \mathcal{H} = gx$ , měříme  $B = x$ :

$$\langle x \rangle' = -\beta \langle \Delta \mathcal{H} x \rangle = -\beta \langle gx^2 \rangle = -\beta g \frac{\int x^2 \exp(-\beta \frac{1}{2}x^2) dx}{\int \exp(-\beta \frac{1}{2}x^2) dx} = -\frac{g}{K}$$

což je správně, protože vlastně jen posouváme minimum potenciálu:

$$\mathcal{H}' = \frac{K}{2}x^2 + gx = \frac{K}{2} \left( x + \frac{g}{K} \right)^2 + \text{const}$$

### Teorie lineární odezvy: Green-Kubo

+ 26/35  
s13/4

Konstantní porucha  $A(t)$  působící delší dobu ( $t > 0$ ), limita  $t \rightarrow \infty$ :

$$\langle B \rangle_A = \beta \int_0^\infty \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle dt$$

např. systém v el. poli: dipolární relaxace / elektrická vodivost (ohřívá se!)

**Příklad:**

$$\dot{p}_{1,x} = f_{1,x} + \mathcal{F}_1 \Rightarrow \langle \dot{x}_1 \rangle_A = \mathcal{F}_1 \beta \int_0^\infty \langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle dt$$

Einstein-Smoluchowski:  $f = \frac{\langle \dot{x}_1 \rangle_A}{\mathcal{F}_1} = \beta D_1 \Rightarrow D_1 = \int_0^\infty \langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle dt$

Pro  $\mathcal{F}_1 = E_x q_1$  dostaneme pohyblivost iontu:

$$u_1 = \frac{\langle \dot{x}_1 \rangle}{E_x} = \frac{q_1 D_1}{k_B T}$$

Po znásobení nábojem a přepočtení na 1 mol pak limitní molární vodivost (Nernstova-Einsteinova rovnice):

$$\Lambda_1^\infty = \frac{\langle \dot{x}_1 q_1 N_A \rangle}{E_x} = \frac{q_1^2 D_1}{RT}$$

### Teorie lineární odezvy: motivace (Green-Kubo)

22/35  
s13/4

Difuzivita z MSD v 1D (Einstein):

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (t \rightarrow \infty)$$

$$D = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle [x(0) - x(-t)]^2 \rangle$$

$$= \langle [x(0) - x(-t)] \dot{x}(-t) \rangle = \langle [x(t) - x(0)] \dot{x}(0) \rangle = \left\langle \left[ \int_0^t \dot{x}(t') dt' \right] \dot{x}(0) \right\rangle$$

$$= \left\langle \int_0^t \dot{x}(0) \dot{x}(t') dt' \right\rangle$$

A ovšem nás zajímá limita  $t \rightarrow \infty$ :

$$D = \int_0^\infty \langle \dot{x}(0) \dot{x}(t) \rangle dt$$

To je jednoduchý příklad tzv. **Greenovy-Kubovy formule**

**Interpretace:** Čím déle zůstane rychlost v čase  $t$  (pozitivně) korelovaná s rychlostí v čase 0, tím dále se částice dostane a difuzivita je větší.

### Green-Kubo → Einstein

+ 27/35  
s13/4

- Einstein:

$$\kappa = \int_0^\infty \langle \dot{X}(0) \dot{X}(t) \rangle dt$$

$$\int_0^t \langle \dot{X}(0) \dot{X}(t') \rangle dt' = \langle [\dot{X}(0) X(t')] \rangle_0^t$$

záměna  $t \rightarrow -t$  (NB:  $\dot{X}(0) \rightarrow -\dot{X}(0)$ ) a posun o  $t \Rightarrow$

$$\int_0^t \langle \dot{X}(0) \dot{X}(t') \rangle dt' = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle [X(t) - X(0)]^2 \rangle$$

V limitě  $t \rightarrow \infty$  pak

$$2t\kappa = \langle [X(t) - X(0)]^2 \rangle$$

Např. pro difuzi:

- Green-Kubo  $D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{r}_i(t) \cdot \vec{r}_i(0) \rangle dt$
- Einstein  $2tD = \frac{1}{3} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle$

srov. s NEMD: pokud působíme silou  $\mathcal{F}_i$  na částici a chladíme, pak  $D_i = k_B T \langle v_i \rangle / \mathcal{F}_i$  v limitě  $\mathcal{F}_i \rightarrow 0$

### Teorie lineární odezvy: principy

23/35  
s13/4

- Pracujeme v Hamiltonově formalismu (polohy a hybnosti), používáme rozdělovací funkce ( $q, p$ ).
- V čase  $t = 0$  zapůsobíme impulsem, který změní hodnotu Hamiltoniánu o  $\Delta \mathcal{H} = \mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0}$ .
- V případě déle působící poruchy integrujeme přes čas působení.

**Příklad výsledku** pro difuzi (Greenova-Kubova formule, 3D):

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{r}_i(t) \cdot \vec{r}_i(0) \rangle dt$$

Jiný příklad – viskozita:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt$$

kde  $P_{xy}$  jsou složky tensoru tlaku. Zde neexistuje odpovídající Einsteinův vztah!

### Elektrická vodivost: NEMD vs. EMD

28/35  
s13/4

- NEMD (non-equilibrium molecular dynamics), zapne se elektrické pole  $E$  (v periodických okrajových podmínkách). Měří se proudová hustota:

$$\vec{j} = \kappa \vec{E}$$

Nutno chladit a extrapolovat  $E \rightarrow 0$

- EMD – Green-Kubo:

$$\kappa = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \vec{j}(t) \cdot \vec{j}(0) \rangle dt$$

- Korelační funkce nutno měřit jemně – (skoro) každý krok
- Problém integrace „ocasů“ do  $\infty$  (hydrodynamic tail  $t^{-3/2}$ )

- EMD – Einstein

$$\kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \frac{1}{6k_B T V} \left\langle \left[ \sum_i q_i [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right]^2 \right\rangle$$

Analýza v (překrývajících se) blocích různé délky, extrapolace Einsteinova relace pro viskozitu není známa

### Teorie lineární odezvy: časově závislá perturbace

+ 24/35  
s13/4

Hamiltonovy rovnice:

$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \equiv \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \equiv f$$

Porucha (impuls) v čase  $t = 0$ :

$$\dot{q} = \frac{p}{m} - A_p \delta(t), \quad \dot{p} = f + A_q \delta(t)$$

kde  $A_p = \frac{\partial A}{\partial p}$  a  $A_q = \frac{\partial A}{\partial q}$  pro jisté  $A = A(q, p)$ .

**Příklad:**  $A = \mathcal{F}_1 x_1$  čili  $A_{x_1} = \mathcal{F}_1$ ,  $A_q = 0$  pro  $q \neq x_1$  a  $A_p = 0$ .

$$\dot{p}_{1,x} = f_{1,x} + \mathcal{F}_1 \delta(t)$$

Skoková změna celkové energie o:

$$\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = \mathcal{H}(q - A_p, p + A_q) - \mathcal{H}(q, p)$$

$$= \sum_i \left( -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} A_p + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} A_q \right) = \sum_i (\dot{p}_i \cdot A_p + \dot{q}_i \cdot A_q) \equiv \dot{A}(0)$$

**Příklad:**  $\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = \mathcal{F}_1 \dot{x}_1(0)$   $\begin{cases} > 0 & \text{pro šťouch ve směru letu částice,} \\ < 0 & \text{pro šťouch proti směru letu částice} \end{cases}$

A má rozměr energií čas ( $\dot{A}(0)$  je skok v energii),  $\mathcal{F}_1$  má rozměr síly čas = hybnost.

### Použití Einsteinova vztahu

29/35  
s13/4

Vodivost roztaveného NaCl pomocí EMD:

### Teorie lineární odezvy

+ 25/35  
s13/4

Poruchu (projevující se skokem v  $\mathcal{H}$ ) **vypnu** (pomocí  $\delta$ -impulsu) v  $t = 0$ . Systém je kanonický pro  $t < 0$ , ale budeme měřit (simulovat) v neporušeném stavu  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{t>0}$ .

Budeme měřit veličinu  $B$ ,  $\langle B \rangle = 0$ . Odezva:

$$\langle B(t) \rangle_{A\delta(t)} = \frac{\int B(t) \exp[-\beta \mathcal{H}_{t>0} + \beta \dot{A}(0)] dpdq}{\int \exp[-\beta \mathcal{H}_{t>0} + \beta \dot{A}(0)] dpdq}$$

Rozvojem pro malá  $\beta \dot{A}(0)$  dostaneme

$$\langle B(t) \rangle_{A\delta(t)} = \beta \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle_{t>0}$$

kde střední hodnota vpravo je přes finální systém s energií  $\mathcal{H}_{t>0}$  (kanonický neporušený)

**Příklad:**  $B = \dot{x}_1$  (pak  $\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = \mathcal{F}_1 \dot{x}_1(0)$ ):

$$\langle \dot{x}_1(t) \rangle_{A\delta(t)} = \mathcal{F}_1 \beta \langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle$$

relaxace rychlosti po šťouchu  
 $\propto$  časová korelační funkce rychlost-rychlost

### Není to tak jednoduché: korekce

+ 30/35  
s13/4

Pro čistou kapalinu ve 3D

$$D = D_{PBC} + \frac{2.873 k_B T}{6\pi\eta L}$$

$$\frac{D_{PBC} - D}{D} = -\frac{2.873 R}{L} \propto O(N^{-1/3})$$

kde  $R = k_B T / 6\pi\eta D$

- čistá kapalina: stanovit viskozitu a započítat korekce
- složitější případy, vodivost: spočítat pro různé boxy a extrapolovat

B. Dünweg and K. Kremer, J. Chem. Phys., 1993, 99, 6093–6997  
I.-C. Yeh and G. Hummer, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 15873–15879

Z jedné simulace v hranolu  $L_z/L_x = L_z/L_y = 2.79336$  lze získat jak difuzivitu tak viskozitu bez extrapolace:  
J. Busch and D. Paschek, J. Phys. Chem. B 2023, 127, 7983–7987

## Není to tak jednoduché: korekce

+ 31/35  
s13/4

```
Ar
^^
EvdW=-0.2380684 kcal/mol, RvdW=1.910992 AA
T=143.76 (T*=1.2)
rho=1344.2582 kg/m3 (rho*=0.8)

viscosity (Green-Kubo): eta=0.00017543 Pa.s
D is in 1e-9 m^2/s
Dcorr = Dsim + 2.837*k*T / (6*pi*eta*L)

N method tau/ps Dsim stderr Dcorr
-----
250 B 0.2 4.217 0.019 4.954
250 B 1 4.229 0.022 4.966
250 N 0.2 4.210 0.021 4.947
250 N 1 4.220 0.022 4.957
2000 B 0.2 4.560 0.012 4.928
2000 B 1 4.567 0.011 4.935
2000 N 0.2 4.568 0.013 4.936
2000 N 1 4.578 0.010 4.947

viscosity (N=250): 0.00058(6) Pa.s
L=19.575161 AA (N=250)

NB: later results, N=300
viscosity=0.00073(4) Pa.s
Dsim=2.390(8), D=2.80(2) [1e-9 m^2/s]

[J. Malohlava (University of Ostrava) and J. Kolafa
(2010), unpublished results.]

2000: L=46.21296 AA
250: L=23.10648 AA
N=Nose+Gear
B=Berendsen(+Shake)
```

## NEMD viskozita

+ 34/35  
s13/4

- protažený box (např.  $L_x : L_y : L_z = 1 : 1 : 3$ )
- modulovaná síla

$$\vec{f}_i = m_i C_f \cos\left(\frac{2\pi z_i}{L_z}\right) \vec{n}, \vec{n} = (1, 0, 0) \text{ nebo } \frac{(1, 1, 0)}{\sqrt{2}}$$

- korekce, aby celková síla = 0

Navierovy-Stokesovy rovnice pro laminární tok nestlačitelné tekutiny:

$$\eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{f} = 0, \quad (1)$$

$$\vec{f} = \rho C_f \left( \cos \frac{2\pi z}{L_z} \right) \vec{n}$$

kde  $\rho = \sum_i m_i / V$ . Řešení:

$$\vec{v} = \frac{C_f \rho L_z^2}{4\pi^2 \eta} \cos\left(\frac{2\pi z}{L_z}\right) \vec{n}$$

Z profilu rychlosti  $\vec{v}(z)$  spočteme  $\eta = \int_0^{L_z} \vec{v}(z) \cdot \vec{n} \cos\left(\frac{2\pi z}{L_z}\right) dz$

## EMD viskozita

pol4d/Ptby.sh + 32/35  
s13/4

Green-Kubo:

$$\eta_{ab} = \frac{V}{kT} \int_0^\infty \langle P_{ab}(t) P_{ab}(0) \rangle dt, a \neq b$$

$$\eta_{ab} = \eta_{ba}$$

Kupodivu lze použít i diagonální prvky<sup>†</sup>:

$$\eta_{aa} = \frac{3V}{4kT} \int_0^\infty \langle P'_{aa}(t) P'_{aa}(0) \rangle dt, P'_{aa} = P_{aa} - \frac{1}{3} \sum_{b=x,y,z} P_{bb}$$

Není to tak přesné, doporučené míchání:

$$\eta = \frac{3}{5} \eta_{off} + \frac{2}{5} \eta_{trless}, \eta_{off} = \frac{1}{3} \sum_{ab=xy,yz,zx} \eta_{ab}, \eta_{trless} = \frac{1}{3} \sum_a \eta_{aa}$$

⊕ : přesnější než NEMD

● : je potřeba  $P_{ab}$  (někdy problematické nebo není k dispozici)

<sup>†</sup> Davis P.J., Evans D.J.: Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane, *J. Chem. Phys.* **100**, 541 (1994)

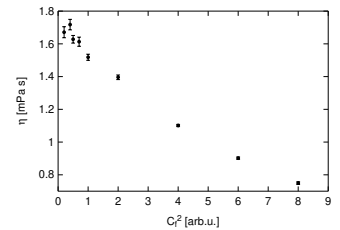
## NEMD viskozita

pol4d/shear.sh + 35/35  
s13/4

Disipace energie:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{2} \int \eta (\nabla v)^2 dV = \frac{V}{\eta} \left( \frac{C_f \rho L_z}{4\pi} \right)^2$$

- z toho lze také spočítat  $\eta$  (ale méně přesně)
- můžeme odhadnout, jak máme pomocí termostatu (typicky: Berendsen) chladit
- extrapolace  $C_f \rightarrow 0$  nutná
- méně přesné než Green-Kubo
- ⊕ nepotřebuji tensor tlaku



## NEMD

33/35  
s13/4

NEMD = Non-equilibrium molecular dynamics

- jak reálný experiment (zapneme pole, gradient teploty...)
- problém: lineární režim (extrapolace na nulovou poruchu)
- problém: nutno chladit

● viskozita:

- SLODD (Lees-Edwards)
- přenos hybnosti
- proměnná síla (modulovaná kosínem)

