

Molekulové modelování a simulace

© Jiří Kolafa (22. května 2023)

<https://web.vscht.cz/~kolafaj>

Ústav Fyzikální chemie, VŠCHT Praha

Tato skripta jsou určena pro následující předměty vyučované na VŠCHT Praha:

Počítačová chemie (N403017)

Statistická termodynamika, molekulové modelování a simulace (N403023)

Molekulární modelování a simulace (D403010)

a předmět vyučovaný na TUL Liberec:

Molecular modelling and simulation

Text obsahuje m.j. upravené části následujících skript, jichž jsem spoluautorem:

Skripta Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz,

J. Novák a kol., VŠCHT Praha 2008, 1. vydání, ISBN 978-80-7080-675-3

Úvod do molekulárních simulací – Metody Monte Carlo a molekulární dynamiky,

I. Nezbeda, J. Kolafa, M. Kotrla, Univerzita Karlova, Praha 2002

Chyby a nedostatky hlaste prosím autorovi. Můžete si tím vydělat body do písemky!

Obsah

1	Úvod	6
1.1	Modely a simulace	6
1.2	Statistická termodynamika a simulace	8
2	Statistická termodynamika light	10
2.1	Ideální plyn	10
2.1.1	Stavová rovnice ideálního plynu a interpretace teploty	11
2.1.2	Ekvipartiční princip	12
2.1.3	Kalorická rovnice	14
2.2	Pravděpodobnost	15
2.2.1	Mikrostav, makrostav, soubor	15
2.2.2	Mikrokanonický soubor	16
2.2.3	Kanonický soubor	18
2.3	Termodynamika	25
2.3.1	Ideální plyn nyní kvantově	29
2.3.2	Semiklasická Helmholtzova energie	32
2.3.3	Pravděpodobnostní rozdělení molekulárních rychlostí	34
2.4	Ještě něco o entropii	36
2.4.1	Ideální roztok	36

2.4.2	Reziduální entropie krystalů	37
2.4.3	Informační entropie	39
3	Síly mezi molekulami	41
3.1	Plocha potenciální energie	41
3.2	Jednoatomové molekuly	42
3.2.1	Dva neutrální atomy	43
3.2.2	Více atomů	45
3.3	Ionty	46
3.4	Polarizovatelnost	47
3.5	Víceatomové molekuly	47
3.5.1	Nevazebné síly	49
3.5.2	Vazebné síly	51
3.6	Vnější síly	53
4	Klasické mřížkové modely	55
4.1	Isingův model	55
4.2	Mřížkový plyn	56
4.3	Binární slitina	57
4.4	Model polymeru	58
5	Molekulová dynamika	59
5.1	Klasická molekulová dynamika	60
5.1.1	Verletova metoda	62
5.1.2	Gearovy metody	66
5.2	Volba integrátoru a integrační krok	67
5.3	Teplota	68
5.4	Molekulová dynamika za konstantní teploty	68
5.4.1	Berendsenova metoda	69

5.4.2	Andersenova metoda	70
5.4.3	Nosé–Hoover	72
5.5	Dynamika s vazbami	73
5.5.1	SHAKE	74
6	Monte Carlo	78
6.1	Monte Carlo integrace	78
6.2	Importance sampling	80
6.3	Trocha teorie: náhodné veličiny	83
6.3.1	Určení matice přechodu	87
6.3.2	Zkušební změna konfigurace	90
6.3.3	Zlomek přijetí a nastavení parametrů	92
6.4	Rosenbluthovo vzorkování	93
7	Měření veličin v simulacích	97
7.1	Odhad chyby aritmetického průměru	99
7.2	Mechanické veličiny	102
7.2.1	Energie a teplota	102
7.2.2	Tlak	103
7.3	Entropické veličiny	105
7.3.1	Metoda termodynamické integrace	105
7.3.2	Widomova metoda vkládání částice	106
7.3.3	Reverzibilní práce integrací střední síly	109
7.3.4	Metoda lokální hustoty/koncentrace	109
7.4	Strukturní veličiny	110
7.5	Transportní vlastnosti	113
7.5.1	První Fickův zákon	114
7.5.2	Einsteinova–Smoluchowského rovnice	115
7.5.3	Druhý Fickův zákon	117

7.5.4	Einsteinův vztah	118
7.5.5	Greenovy–Kubovy vzorce	120
8	Optimalizace	125
8.1	Simulované žihání	126
8.2	Parallel tempering (replica exchange)	127
8.3	Genetické algoritmy	128
A	Dodatky	129
A.1	Stirlingův vzorec	129

Kapitola 1

Úvod

1.1 Modely a simulace

Simulace je imitace (napodobení) nějakého procesu či systému. Abychom mohli něco simulovat, musíme mít nejprve vhodný **model**, který dostatečně věrně reprezentuje vlastnosti a funkce reálného procesu či systému. Simulace pak zpravidla reprezentuje vývoj v čase, může však také popisovat tzv. *emergenci*, tj. vznik komplexního chování, které není zřejmé z (elementů) modelu. V dnešní době je model zpravidla popsán matematicky a simulace probíhá na počítači.

Simulace se používají v mnoha oblastech: v ekonomii, technice, technologii, ekologii aj. V tomto skriptu se budeme zabývat především **atomistickými** simulacemi v chemii a fyzice. Základním elementem pro nás bude atom; model atomu zahrnuje síly, které mezi atomy působí. Atomistický model může být extrémně jednoduchý (hmotné body v případě ideálního plynu), jednoduchý (tvrdá kulička pro vysvětlení chování tekutiny a krystalu) či složitý **molekulový model** (např. proteinu). Typickou metodou návrhu molekulového modelu jsou kvantové výpočty jedné či několika málo molekul. Alternativou (jedinou možnou v předkvantové éře) je matematické vyjádření apriorních představ o velikosti a tvaru molekul a silách mezi nimi. Na atomistické úrovni můžeme simulovat jak vývoj molekulárního systému v čase (např. růst krystalu), tak i makroskopické vlastnosti, které jsou emergentním výsledkem chování velkého množství molekul (např. tlak jako zprůměrované nárazy molekul na detektor).

Jemnějším modelem je chemický systém jako soustava atomových jader a elektronů, kterou řešíme v podstatě pomocí Schrödingerovy rovnice. **Kvantová chemie** umí z několika málo vstupů (hmotnosti a náboje atomových jader a základní konstanty) spočítat s přesností klesající s rostoucí velikostí systému mnoho zajímavých veličin: strukturu molekul, spektra, termodynamické veličiny (především v plynné fázi), rovnovážné konstanty, rychlostní konstanty, fotochemické procesy aj. Ostatně atomistické modelování často používá výsledky kvantové chemie. Kvantovou chemií jako takovou se v tomto textu nebudeme zabývat.

Poznámka. Pro popis tzv. jemné struktury spekter a některých dalších jevů musíme použít náročnější nástroje – relativisticky invariantní kvantovou teorii resp. její nejobecnější variantu, tzv. kvantovou elektrodynamiku, kde máme navíc fotony. Tato teorie je extrémně přesná, např. magnetický moment elektronu změřený s chybou 10^{-12} souhlasí s výpočtem. Chceme-li ale popsat samotné atomové jádro a další elementární částice, musíme přitvrdit. Zatím nejúspěšnějším modelem je tzv. standardní model zahrnující šest druhů kvarků (proton a neutron jsou tvořeny vždy třemi kvarky), leptony (elektron má dva těžší kamarády, mion¹ a tauon), jim přiřazená neutrina, dále bosony zprostředkující interakci (kromě fotonu gluony zprostředkující silnou interakci a dva bosony slabé interakce) a nakonec Higgsův boson, který „dává částicím hmotnost“. Některé interakce (např. gravitace nebo tzv. temná hmota a energie navržené v kosmologii) v něm ale chybí.

Ale zpět k chemii. Pro některé aplikace je atomistická úroveň příliš jemná a musíme použít nějaký **hrubozrný** (též zhrubený, angl. *coarse-grained*) model. Např. surfaktant může být reprezentován tyčinkou, která má na každém konci jiné vlastnosti (je hydrofilní nebo hydrofobní). Na ještě hrubší (mikroskopické) úrovni může být elementem modelu třeba celá micela nebo zrnko písku.

Poznámka. Další úrovní je spojitý přístup, kdy systém je popsán kontinuem (polem). Tak můžeme studovat proudění, difuzi, tok tepla či elektřiny aj.; v každém bodě prostoročasu máme vlastnosti hmoty (rychlost, teplotu, tlak aj.) a řešíme soustavu parciálních diferenciálních rovnic. Tohoto typu je též Einsteinova obecná teorie relativity.

¹Označení μ , angl. *muon*

Často nepotřebujeme stejnou přesnost či stejné rozlišení v celém systému. Např. enzym plave v roztoku, který popíšeme jako kontinuum. Většinu enzymu pak simulujeme na atomistické úrovni. Pro aktivní centrum, kde dochází k chemické reakci, pak musíme použít kvantovou chemii. Takováto kombinace různých škál se obecně nazývá víceúrovňové nebo častěji anglicky **multiscale** modelování. Speciálně kombinace atomistické úrovně s kvantovou chemií je tzv. QM/MM přístup (quantum mechanics/molecular mechanics).

1.2 Statistická termodynamika a simulace

Teoretickým základem simulací (na atomistické i jiné úrovni) je **statistická termodynamika**, která se zabývá chováním systémů mnoha částic (obecně jakýchkoliv entit – objektů, vln, stupňů volnosti)² statisticky na základě pojmu pravděpodobnosti. Podává návod, jak z modelu výpočítat termodynamické veličiny jako je tlak, Gibbsova energie aj. Tuto teorii můžeme rozšířit na kinetické veličiny (viskozita, difuze, tok tepla aj.). Speciálním případem je pak kinetická teorie plynů, která vychází z představy molekul pohybujících se prostorem a občas se srážejících. Na základě popisu srážek jsme schopni predikovat především kinetické vlastnosti plynů a do určité míry i kinetiku chemických reakcí v plynné fázi.

Systém popsany atomistickým modelem pak můžeme na počítači simulovat. Existuje několik tříd metod, které se používají. **Molekulová dynamika** (MD) sleduje časový vývoj systému složeného z mnoha molekul. Pohyb každého atomu je určen silami, které na něj v každém okamžiku působí. **Metropolisova metoda Monte Carlo** (MC) generuje posloupnost konfigurací systému pomocí náhodných čísel. Provedeme náhodný pohyb molekuly a rozhodneme o jeho přijetí podle kritéria, které zajistí, že pravděpodobnosti výskytu konfigurací jsou stejné jako v realitě. **Kinetické Monte Carlo** (KMC) je metoda, kde je složitý děj rozdělen na elementární události, ke kterým dochází náhodně

²Pěkným příkladem z astronomie je kulová hvězdokupa, což je gravitačně vázaný a dlouhodobě stabilní soustava chaoticky se pohybujících hvězd.

s určitou pravděpodobností. (Elementární událostí může být adsorpce atomu a reakce na katalyzátoru v simulaci chemické kinetiky, příchod zákazníka na poštu a jeho odbavení u okénka v simulaci hromadné obsluhy nebo páření samce a samice v evo-devo simulaci.) Událost, ke které dojde, vybíráme podle předem známé známé pravděpodobnosti. KMC se v tomto skriptu nebudeme dále zabývat.

Poznámka. Obecně metoda Monte Carlo je jakákoliv metoda používající náhodné děje (náhodná čísla) k získání stochasticky správného výsledku (např. bod tání modelu ledu 260 ± 5 K, kde 5 je odhad standardní nejistoty). Naproti tomu metoda Las Vegas je metoda používající náhodné děje, ale produkující vždy správný výsledek (např. třídění či numerický výpočet vlastních hodnot matice mohou používat náhodná čísla pro výběr prvku, se kterým se bude v následující operaci pracovat³, ale výsledek je správný bez ohledu na použitou náhodu, jen se může měnit rychlost výpočtu či zaokrouhlovací chyba).

Metodologie simulací se liší podle toho, zda používáme klasickou nebo kvantovou mechaniku. V tomto skriptu se pro jednoduchost budeme zabývat pouze klasickým modelováním.

³hlavní prvek, angl. *pivot element*

Kapitola 2

Statistická termodynamika light

Odvětví, které se systematicky zabývá výpočtem makroskopických vlastností ze znalosti působení (interakce) jednotlivých částic, je **statistická termodynamika** nebo **statistická fyzika**. Budeme se zde zabývat pouze rovnovážnou statistickou termodynamikou, tedy budeme předpokládat, že makroskopické vlastnosti systému se časem nemění.

2.1 Ideální plyn

V kurzu Fyzikální chemie 1 jste stavovou i kalorickou rovnici ideálního plynu přijali na základě experimentu:

$$\begin{aligned} pV &= nRT && \text{stavová rovnice} \\ U(V, T) &= U(T) && \text{kalorická rovnice} \end{aligned}$$

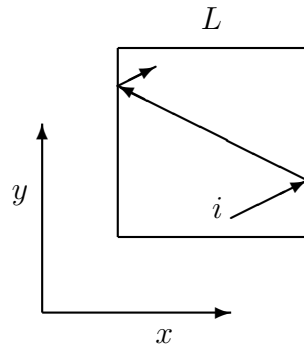
V tomto oddíle obě rovnice odvodíme ze zákonů mechaniky na základě představ tzv. kinetické teorie plynů. Ta byla formulována v moderní formě r. 1738 Danielelem Bernoullim a rozpracována v druhé polovině 19. století Rudolfem Clausiem, Jamesem Clerkem Maxwellem a Ludwigem Boltzmannem. Kinetická teorie plynů vychází z představy atomů nebo molekul, které se pohybují prostorem. Zde se budeme zabývat pouze ideálním plynem. Jeho molekuly jsou tak malé, že se (téměř) nesrážejí (jsou to hmotné body) a nemají vnitřní stupně volnosti. (Kinetická teorie plynů se ovšem zabývá i srážkami molekul a

umí z nich spočítat třeba viskozitu nebo tepelnou vodivost plynu.) Pohyb molekul je neuspořádaný (chaotický), a proto je možné jej popisovat pouze statisticky.

2.1.1 Stavová rovnice ideálního plynu a interpretace teploty

Tlak plynu je způsoben nárazy molekul plynu na stěnu. Při odvození vztahu pro výpočet tlaku budeme uvažovat N molekul plynu o hmotnosti m uzavřených v krychli o straně L , kterou umístíme do počátku souřadnicového systému tak, aby její stěny byly kolmé na souřadnicové osy. Rychlost libovolné i -té molekuly je vektor $\vec{v}_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})$, její hmotnost m_i .

Sledujme nyní molekulu i a její nárazy do stěn krychle kolmých k vektoru $(1, 0, 0)$, viz obr. vpravo. K tomu nám stačí x -ová složka rychlosti. Molekula překoná vzdálenost L mezi kolmými stěnami za čas $L/v_{i,x}$. O srážkách molekul se stěnou předpokládáme, že jsou dokonale pružné, tedy že úhel dopadu se rovná úhlu odrazu a mění se pouze směr rychlosti, nikoli její velikost. Po odrazu je tedy $v_{i,x}$ stejně veliké s opačným znaménkem. Složky $v_{i,y}$ a $v_{i,z}$ se nemění. Molekula podruhé do stejné stěny tedy narazí za čas $\tau = 2L/v_{i,x}$.



Síla je rovna změně hybnosti za jednotku času. Hybnost molekuly i je $\vec{P} = m\vec{v}$. Protože se molekula odrazí opačným směrem, je změna hybnosti při nárazu ve směru osy x rovna $\Delta P_x = 2m_i v_{i,x}$. Průměrná síla způsobená nárazy jedné molekuly je tedy

$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

Tlak je síla ode všech N molekul dělená plochou, tedy

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N F_i}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3}$$

Kinetická energie jedné molekuly je

$$\frac{1}{2}m_i v_i^2 = \frac{1}{2}m_i(v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2)$$

Protože předpokládáme, že se molekuly pohybují náhodně ve všech směrech, jsou příspěvky od všech tří souřadnic stejné. Kinetická energie plynu (všech N molekul) je tedy

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2$$

a tlak můžeme vyjádřit jako

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3} = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{kin}}}{V}$$

Jinak napsáno

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \quad (2.1)$$

Ale kde je teplota? Jak tento vztah souvisí se stavovou rovnicí ideálního plynu, kterou znáte ve tvaru $pV = nRT$? Potíží je v tom, že mechanika sama o sobě nezná pojem teploty. Teplota je pojem termodynamiky. Srovnáním (2.1) s $pV = nRT$ dostaneme tvrzení, že **teplota je mírou kinetické energie molekul**. Vyrobitme-li teploměr z ideálního plynu, umíme změřit (v energetických jednotkách) teplotu jakéhokoliv systému.

2.1.2 Ekvipartiční princip

Rozeberme vztah (2.1) podrobněji. Zaveďme nejprve pojem **počet mechanických stupňů volnosti** f . To je počet mechanických proměnných (souřadnic), kterými je soustava popsána. V našem případě je $f = 3N$, protože každá molekula je popsána trojrozměrným vektorem. Pak

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{f}{3} k_B T = \frac{2}{3} E_{\text{kin}}$$

kde $k_B = R/N_A = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta. Výraz E_{kin} je složen celkem z f členů tvaru $\frac{1}{2}m_i v_{i,k}^2$, kde k je x , y nebo z . V průměru tedy na každý stupeň volnosti připadá energie

$$\frac{E_{\text{kin}}}{f} = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.2)$$

To je speciální případ tzv. **ekvipartičního principu**. Výraz $k_B T$ se někdy interpretuje jako „tepelné kvantum“ neboli množství energie, které má atom (resp. stupeň volnosti) snadno k dispozici za dané teploty.

Vrátíme-li se zpět k molárním jednotkám ($f = 3N_A$), máme pro izochorickou molární tepelnou kapacitu jednoatomového plynu

$$C_{V_m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R \quad (2.3)$$

což dobře souhlasí s experimentem pro vzácné plyny.

Ideálního plyn (v chemii) se neskládá jen z bodových částic, ale uvažují se i vnitřní stupně volnosti – rotace, vibrace, příp. elektronové přechody.

U lineárních molekul jako N_2 máme rotaci, která je popsána dvěma stupni volnosti, tedy $C_{V_m} = \frac{5}{2}R$. Ve skutečnosti jsou dva atomy N popsány celkem šesti stupni volnosti, každý atom třemi. Vzhledem k síle vazby lze však ukázat, že stupeň volnosti odpovídající vibracím nejen že nelze popisovat klasickou mechanikou, ale za běžných teplot budou prakticky všechny molekuly v základním stavu. Proto ho neuvažujeme. Právě vzhledem k významnosti kvantových efektů je použitelnost ekvipartičního teorému omezena na nej-jednodušší molekuly (a omezený obor teplot).

Poznámka. Kdybychom vibrační stupně volnosti (např. pro těžší atomy a vyšší teploty) mohli popisovat klasicky a kdyby tyto stupně volnosti byly popsány dostatečně přesně kvadratickou funkcí (harmonickým potenciálem), dostali bychom $k_B T$ na každý vibrační stupeň volnosti. To je proto, že člen $\frac{1}{2}k_B T$ se počítá za každý kvadratický člen v energii. V případě translací a rotací máme jeden kvadratický člen, např. $\frac{1}{2}mv_x^2$, na stupeň volnosti v kinetické

energií, v případě harmonických vibrací máme dva, jeden pro kinetickou a jeden pro potenciální energii.

Příklad. Vypočtete izobarickou tepelnou kapacitu a) plynného dusíku a b) vodní páry.

Řešení. a) Dusík má 3 translační stupně volnosti a dvě rotace, tedy $C_{V\text{m}} = \frac{5}{2}R$ a $C_{p\text{m}} = C_{V\text{m}} + R = \frac{7}{2}R = 29.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Souhlas s experimentální hodnotou $29.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ je velmi dobrý.

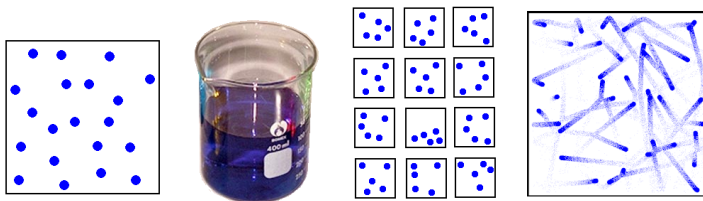
b) Vodní pára má navíc jednu rotaci, $C_{p\text{m}} = \frac{8}{2}R = 33.26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Experimentální hodnota (500 K) je vyšší, $35.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, protože se již pomalu zapínají vibrační stupně volnosti. ■

2.1.3 Kalorická rovnice

Pro úplný termodynamický popis látky nám stavová rovnice nestačí. Jednotlivé molekuly ideálního plynu navzájem neinteragují, a proto je jedno, jak jsou daleko od sebe; vnitřní energie ideálního plynu proto nezávisí na objemu (ani tlaku). Závisí však na teplotě, $U_{\text{id. plyn}} = U(T)$; pro jednoatomové molekuly bez vnitřních stupňů volnosti dokonce víme, jak, protože z (2.1) dostaneme

$$U = E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}nRT$$

Jak si jistě pamatujete z přednášek fyzikální chemie, z obou rovnic (stavové a kalorické) za použití druhého termodynamického zákona (přes Carnotův cyklus) dostaneme, že kinetická teplota T zavedená výše je tzv. absolutní termodynamická teplota. To znamená, že po dělení elementárního vyměněného tepla $\text{d}Q$ touto teplotou dostaneme úplný diferenciál stavové funkce (totiž entropie): $\text{d}S = \text{d}Q/T$.



Obrázek 2.1: Mikrostav, makrostav a soubor

2.2 Pravděpodobnost

2.2.1 Mikrostav, makrostav, soubor

Každý vědní obor si zavádí vlastní terminologii. Nejinak je tomu ve statistické termodynamice.

Termínem **mikrostav** (též jen stav nebo konfigurace) označujeme úplný okamžitý stav (popis) systému. Při kvantovém popisu reality to může být vlnová funkce, ψ . V případě použití klasické mechaniky si představte polohy a rychlosti¹ všech částic v daném okamžiku, pro N bodových částic tedy $\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$. Mikrostav je statický pojem, v čase se systém vyvíjí; tomuto časovému vývoji říkáme trajektorie.

Makrostav je to, co pozorujeme (např. tekutou vodu o určité hustotě a vnitřní energii). Základní myšlenkou statistické termodynamiky je, že makrostav vzniká jako průměr obrovského množství mikrostavů. Např. o tlaku plynu lze hovořit pouze tehdy, jestliže nárazů molekul na stěnu nasbíráme dostatečné množství, tj. měříme dost dlouho. Jinými slovy, tlak je časovou střední hodnotou okamžitého tlaku.

Jestliže známe pro každý mikrostav jeho pravděpodobnost, mluvíme o statistickém **souboru**. Můžeme si ho představit jako nesmírně velikou hromadu mikrostavů takovou, že pravděpodobnost, se kterou z této hromady vybereme mikrostav, je stejná jako prav-

¹z teoretických důvodů ještě lépe hybnosti

děpodobnost, ze které v náhodném čase vybereme mikrostav z trajektorie.

Úkolem statistické termodynamiky je cesta od souboru k makrostavu, tedy popsat vlastnosti statistického souboru a vypočítat z něj makroskopické měřitelné veličiny,

2.2.2 Mikrokanonický soubor

Z přednášek o kvantové teorii víte, že systému v pevném objemu V lze přiřadit vlastní kvantové stavy ψ tak, že každému stavu (tedy mikrostavu) odpovídá hodnota vlastní energie $\mathcal{E}(\psi)$. Je-li v systému mnoho částic, je počet těchto stavů těžko představitelné obrovské číslo, kterého se však žádný správný teoretik nezalekne. Kromě toho jsou stavy zpravidla degenerované, tedy jedné hodnotě energie vyhovuje mnoho stavů ψ .

Uvažujme nyní izolovaný systém. Kromě toho, že počet částic se nemění, nedochází ani k výměně energie v žádné formě (teplo, práce). Energie systému E je tedy konstantou a je rovna (až na případnou aditivní konstantu) vnitřní energii systému. Stále však může existovat mnoho způsobů (stavů), jak tuto energii dosáhnout. Základním předpokladem statistické termodynamiky je demokracie: jestliže nemáme žádný důvod, proč nějaký stav preferovat, jsou všechny stavy stejně pravděpodobné, což zapíšeme takto

$$\pi(\psi) = \frac{1}{W} \quad \text{pro všechny stavy } \psi \text{ takové, že } \mathcal{E}(\psi) = E$$

kde $\pi(\psi)$ označuje pravděpodobnost stavu ψ , $\mathcal{E}(\psi)$ je energie stavu a W je počet stavů. Tento předpoklad se nazývá **ergodická hypotéza**. Neplatí pro některé jednoduché systémy, avšak pro dostatečně složité systémy, které se vyvíjejí chaoticky, vyhovuje dobře.

Makrostav (to, co pozorujeme v přírodě) si můžeme představit tak, že tyto mikrostavy rychle přecházejí jeden na druhý. Pozorujeme-li systém dost dlouho, zjistíme, že pravděpodobnost výskytu všech stavů je stejná.

Z kvantové teorie víte, co je to hodnota pozorovatelné (veličiny) X ve stavu ψ , $X(\psi)$; nejjednodušším příkladem je energie $\mathcal{E}$, jiným třeba výška molekuly nad hladinou moře. Makroskopická hodnota libovolné veličiny X (tedy to, co nakonec měříme v laboratoři jako

výsledek složený ze všech možných stavů) je dána aritmetickým průměrem přes všechny možné stavy, tedy

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi)}{W} \quad (2.4)$$

kde symbolem $\langle X \rangle$ je označena střední hodnota a $X(\psi)$ je hodnota veličiny X v kvantovém stavu ψ ; $W = \sum_{\psi} 1$ je počet stavů.

Příklad. „Kvantový“ systém hrací kostka se po hodu vyskytuje v jednom z $W = 6$ stavů, které můžeme symbolicky zapsat jako $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. Předpokládejme, že hrajeme velmi primitivní hru: hráč vsadí (dá bankéři) 1 korunu a hodí; padne-li 6, bere 5 Kč, jinak nic. Kolik hráč v průměru vyhraje nebo prohraje v jednom kole?

Řešení. Pozorovatelnou veličinu „výhra“ označme symbolem X . Hodnoty této veličiny v jednotlivých stavech jsou $X(1) = X(2) = X(3) = X(4) = X(5) = -1$ (nic nevyhraje, odevzdal ale 1 Kč) a $X(6) = 4$ (vyhraje 5, ale 1 vsadil). Průměrná výhra je

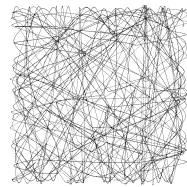
$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi)}{W} = \frac{-1 - 1 - 1 - 1 - 1 + 4}{6} = -\frac{1}{6}$$

Hráč tedy *v průměru* prohraje $1/6$ Kč v jednom kole. Samozřejmě může náhodou vyhrát. Ale sedí-li u hracího stolu celý večer a sehraje celkem 1200 her, bude se jeho průměrná výhra pohybovat kolem $1200 \times \langle X \rangle = -200$ Kč. ■

Poznámka. Kvantová mechanika již obsahuje pojem pravděpodobnosti, takže formulace ergodické hypotézy jako „pravděpodobnosti stavů jsou stejné“ je přirozená. Pokud však používáme klasickou mechaniku, pak místo vlastní funkce ψ máme polohy a hybnosti všech molekul, které tvoří tzv. fázový prostor. Příмым důsledkem pohybových rovnic klasické mechaniky (ve formě tzv. Hamiltonových rovnic) je, že se při časovém vývoji zachovává objem (elementu) fázového prostoru (Liouvilleův teorém). To si lze představit tak, že budeme uvažovat mrak blízkých bodů ve fázovém prostoru, tedy několik systémů s velmi podobnými počátečními polohami a hybnostmi. Systémy necháme vyvíjet v čase. Toto je mechanická verze výše uvedeného tvrzení „mikrostavy rychle přecházejí jeden na druhý“. Liouvilleův

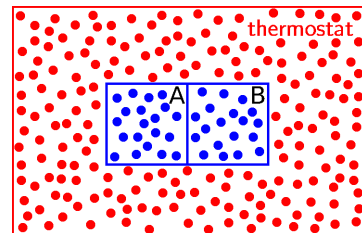
teorém říká, že mrak bodů bude měnit tvar, ale hustota bodů zůstane stejná. Je-li systém dostatečně chaotický, navštíví všechny body nadplochy fázového prostoru odpovídající stejné energii stejně často.

V systému s nulovou potenciální energií to znamená, že trajektorie částic vyplní prostor stejně hustě (na obr. jsou trajektorie pěti částic v boxu s odpudivými stěnami). Statistická termodynamika vzniklá v 19. století používala jazyk klasické mechaniky, místo pravděpodobnosti se používala hustota pravděpodobnosti a místo rov. (2.4) byl jistý integrál. Jazyk kvantové teorie se sumami je pro studenty jednodušší.



2.2.3 Kanonický soubor

Předpokládejme nyní, že dovolíme systému vyměňovat teplo s okolím, tedy ponoříme ho do termostatu (který si můžeme představit jako jiný mnohem větší systém). Energie systému již nebude přesně konstantní, ale bude fluktuovat okolo jisté střední hodnoty. (Pokud je vám tato představa cizí, představte si, že náš systém je tvořen jen jednou molekulou. Ta bude občas narážet do molekul termostatu a jednou bude mít energii vyšší, jednou nižší.) Poznamenejme ještě, že příčina fluktuace energie našeho systému je v tom, že systém přechází z jedné energetické hladiny na jinou, protože za konstantního objemu jsou vlastní funkce ψ i energetické hladiny neměnné. Nemůžeme však již předpokládat, že všechny stavy (s různou energií) jsou stejně pravděpodobné, ale naopak jejich zastoupení je dáno jistou funkcí $\pi(E)$, která je však již jen funkcí energie, neboť stavy se stejnou energií mají stejnou pravděpodobnost.



Pokusme se nyní odvodit tvar funkce $\pi(E)$. K tomu předpokládejme, že ve styku s termostatem máme dva (nikoliv nutně stejné) systémy, 1 a 2. Pravděpodobnost, že systém 1 má energii E_1 , je $\pi(E_1)$, pravděpodobnost, že systém 2 má energii E_2 , je $\pi(E_2)$. Nyní systémy spojíme do jednoho, ale tak, aby se minimálně ovlivňovaly. Energie spojeného systému bude součtem energií obou subsystémů, $E_{1+2} = E_1 + E_2$. Pravděpodobnost, že

systém 1 nalezneme ve stavu s energií E_1 a zároveň systém 2 nalezneme ve stavu s energií E_2 , je dána součinem obou pravděpodobností,

$$\pi(E_{1+2}) = \pi(E_1 + E_2) = \pi(E_1) \pi(E_2)$$

Je to podobné, jako když pravděpodobnost padnutí šestky při hodu jednou kostkou je $1/6$ a padnutí dvou šestek při hodu dvěma kostkami je $1/36$. Po zlogaritmování máme

$$\ln \pi(E_1 + E_2) = \ln \pi(E_1) + \ln \pi(E_2) \quad (2.5)$$

Pokud má tato rovnice platit pro *jakékoli* hodnoty E_1 a E_2 , musí být $\ln \pi(E)$ *lineární* funkcí E , tedy

$$\ln \pi(E_i) = \alpha_i - \beta E_i \quad \Rightarrow \quad \pi(E_i) = e^{\alpha_i - \beta E_i} \quad (2.6)$$

kde α_i a β jsou konstanty. Konstanta α_i je přitom aditivní, tedy $\alpha_{1+2} = \alpha_1 + \alpha_2$, a závisí jak na systému tak na (zatím neznámé) teplotě. Je dána normalizací, součet pravděpodobností se totiž musí rovnat jedničce,

$$1 = \sum_{\psi} \pi(\psi) = \sum_{\psi} e^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)} = e^{\alpha} \sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \quad \Rightarrow \quad e^{-\alpha} = \sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$$

Její fyzikální význam odvodíme až v odd. 2.3.

Konstanta β je daná vlastnostmi termostatu. Veličina, která je stejná v termostatu i v systému (jsou v rovnováze), je podle 0. věty empirická teplota, tedy β bude souviset s teplotou. Číslo $e^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)}$ se nazývá **Boltzmannova pravděpodobnost**. Bez normalizace, tj. pouze

$$\pi(\psi) \propto e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$$

se nazývá **Boltzmannova váha** či **faktor**.

Stavů se stejnou hodnotou energie může být (a obvykle je) mnoho. Každý z nich má danou Boltzmannovu pravděpodobnost. Pravděpodobnost toho, že systém má danou

energií, je daná součinem Boltzmannovy pravděpodobnosti a počtu takových stavů; počet kvantových stavů se stejnou energií se nazývá (stupeň) degenerace dané energetické hladiny, příp. statistická váha.

Vztah (2.4) pro střední hodnotu musíme zobecnit. V (2.4) byla pravděpodobnost stavu $\pi(\psi) = 1/W$, nyní je dána funkcí energie (2.6), $\pi(\psi) = \pi(\mathcal{E}(\psi))$. Každý stav započteme s pravděpodobností, se kterou se vyskytuje,

$$\langle X \rangle = \sum_{\psi} X(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi)) = \sum_{\psi} X(\psi) e^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)} = \frac{\sum_{\psi} X(\psi) e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}}{\sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}} \quad (2.7)$$

Např. vnitřní energie je nyní dána střední hodnotou

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle \quad (2.8)$$

Poznámka. Možná je na místě poněkud ukecaná vsuvka ilustrující princip střední hodnoty. Řekněme, že studujeme vliv nadmořské výšky na obsah hemoglobinu v krvi. Zajistíme si vzorek obyvatel, kteří žijí ve výšce $h = 0$ m nad mořem (dejme tomu přesněji v rozsahu výšek 0 až 1 m) a zjistíme, že mají v krvi určité množství hemoglobinu, které označíme $X(0)$. Známe tedy funkci $X(h)$, která udává průměrné množství hemoglobinu v krvi (tato funkce s výškou roste). Jaké je ale průměrné množství hemoglobinu v krvi náhodně vybraného člověka? Jistě nemůžeme průměrovat jen funkci $X(h)$, protože na pobřeží žije víc lidí než ve velehorách. Označme počet lidí žijící ve výšce h symbolem $N(h)$. Tímto číslem budeme vážit zjištěné množství hemoglobinu. Střední obsah hemoglobinu v krvi je

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_h X(h) N(h)}{\sum_h N(h)}$$

Toto je analogií pravé strany rov. (2.7). Všimněte si také, že $\sum_h N(h)$ je celkový počet lidí. Ve spojitém případě (výšky nedělíme po metru) přejdou sumy na integrály:

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(h) N(h) dh}{\int N(h) dh}$$

Dále si můžeme definovat pravděpodobnost, že člověk žije ve výšce h , vztahem $\pi(h) = N(h)/\sum_h N(h)$. Pak

$$\langle X \rangle = \sum_h X(h)\pi(h) \quad \text{případně} \quad \langle X \rangle = \int X(h)\pi(h)dh$$

což ovšem není nic jiného než rov.(2.7). └

Zbývá určit konstantu β . Protože vztahy platí pro libovolné systémy, zvolíme si takový, který umíme počítat. Nejjednodušším systémem je asi jednoatomový ideální plyn (složený z hmotných bodů, viz odd. 2.1). Vypočtíme střední hodnotu energie jedné jeho molekuly. Je-li $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ rychlost molekuly (vektor) a m její hmotnost, je její energie $E = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Podle (2.7) máme (pro spojitě hodnoty $\vec{v}$ přejde součet na integrál)

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{\psi} \mathcal{E}(\psi)\pi(\mathcal{E}(\psi))}{\sum_{\psi} \pi(\mathcal{E}(\psi))} = \frac{\int \frac{1}{2}m\vec{v}^2 \pi(\frac{1}{2}m\vec{v}^2) d\vec{v}}{\int \pi(\frac{1}{2}m\vec{v}^2) d\vec{v}} \quad (2.9)$$

kde $\int d\vec{v} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z$ (integruje se přes všechny možné hodnoty rychlosti). Po poněkud nepříjemném výpočtu dostaneme

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \quad (2.10)$$

Poznámka. Tento výpočet bohužel vyžaduje trochu matematiky. Snad si ještě vzpomenete na vzorec (Gaussův integrál)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2)dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (2.11)$$

Užitečným trikem nejen ve statistické termodynamice je derivace podle parametru. Vztah (2.11) zderivujeme podle parametru A ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2)dx &= \frac{\partial}{\partial A} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} (-x^2) \exp(-Ax^2)dx &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A^3}} \end{aligned}$$

Tento vztah spolu s (2.11) použijeme v (2.9) a dostaneme výsledek (2.10). 

Energie jednoho molu je N_A krát větší než energie jedné molekuly, $U = N_A \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$, což se má rovnat $U = \frac{3}{2} RT$ podle rovnice (2.3). Z toho dostaneme hledaný vztah pro β

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

kde

$$k_B = R/N_A = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

je tzv. Boltzmannova konstanta. Boltzmannův faktor je tedy

$$e^{-\mathcal{E}(\psi)/k_B T} \quad (2.12)$$

Ale to už jsme někde viděli!

Ve výše uvedených vztazích je $\mathcal{E}(\psi)$ resp. E skutečná energie daného systému molekul (vyjádřená v J); je-li systém jedna molekula, pak je to její energie. Budeme-li, jak je v chemii zvykem, vyjadřovat energii na jeden mol, tedy v J mol^{-1} , bude $\beta = 1/RT$ a příslušné výrazy budou mít tvar

$$e^{-\text{energie}/RT}$$

Ale to už jste při studiu fyzikální chemie viděli!

- Aby mohla proběhnout chemická reakce, musí reagující látky mít určitou minimální energii, tzv. aktivační energii E^* . Podíl molekul, které získají tuto energii a zreagují za jednotku času, je úměrný Boltzmannovu faktoru $\exp(-E^*/RT)$. Pro rychlostní konstantu pak dostaneme Arrheniův vztah $k = A \exp(-E^*/RT)$, kde A je konstanta (ve skutečnosti na teplotě slabě závisí). Vidíme, že je-li aktivační energie srovnatelná s „tepelným kvantem“ $k_B T$, může reakce snadno proběhnout, naopak je-li aktivační energie mnohokrát větší než $k_B T$, bude hodnota exponenciály extrémně malá a rychlost reakce zanedbatelná.

- Energie potřebná k přenesení molekuly (v „chemických“ jednotkách jednoho molu) z kapaliny do páry je $\Delta_{\text{vyp}}H_{\text{m}}$, pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je pak úměrná $\exp(-\Delta_{\text{vyp}}H_{\text{m}}/RT)$. Pravděpodobnost nalezení molekuly je úměrná hustotě a ta je v ideálním plynu úměrná tlaku. Výsledek souhlasí s integrovaným tvarem Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

$$p = p_0 \exp \left[\frac{-\Delta_{\text{vyp}}H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] = \text{const} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta_{\text{vyp}}H_{\text{m}}}{RT} \right)$$

který jste odvodili ve Fyzikální chemii I za předpokladu, že $\Delta_{\text{vyp}}H_{\text{m}}$ nezávisí na teplotě.

A ještě jednou jinak: barometrická rovnice

Příklad. Vypočtete tlak vzduchu ve výšce $h = 8850$ m za teploty 0°C , je-li na hladině moře normální tlak. Předpokládejte, že zemská atmosféra je v rovnováze, tedy zanedbejte vítr, vliv slunečního záření atd.

Řešení. Energie molekuly o rychlosti v je dána vztahem

$$E = mgh + \frac{1}{2}m\vec{v}^2$$

kde g je tíhové zrychlení. Druhý člen je (v průměru) pro všechny molekuly stejný, protože teplota v rovnováze je nezávislá na výšce, a nemusíme jej proto uvažovat (tj. členy jej obsahující se vykrátí). Hustota (počet molekul v objemu) je úměrná pravděpodobnosti $\pi(E) = \exp(-\beta mgh)$. Tlak je úměrný pro ideální plyn hustotě, tedy této pravděpodobnosti, a hledaná závislost tlaku na výšce (tzv. barometrická rovnice) je

$$p = p^{\text{st}} \exp(-\beta mgh) = p^{\text{st}} \exp \left(-\frac{mgh}{k_{\text{B}}T} \right) = p^{\text{st}} \exp \left(-\frac{Mgh}{RT} \right) \quad (2.13)$$

Dosadíme střední molární hmotnost vzduchu $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$ a máme

$$p = 101.325 \text{ kPa} \exp \left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.81 \text{ m s}^{-2} \cdot 8850 \text{ m}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} \right) = 33.4 \text{ kPa}$$

(Jednotky v argumentu exponenciály se pokrátily, protože $\text{J} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$.) ■

Barometrickou rovnici můžeme také získat ze stavové rovnice ideálního plynu a podmínky, že tlak v určité výšce je dán tíhou veškerého vzduchu nad daným místem. Uvažujme pokles tlaku $dp = p(h + dh) - p(h)$ při změně výšky o dh . Hydrostatický tlak sloupce vzduchu o výšce dh je $-dh g \varrho$ (tlak s výškou klesá, proto záporné znaménko). Hustota je podle stavové rovnice ideálního plynu rovna $\varrho = Mp/(RT)$, a proto

$$dp = -dh g \varrho = -dh g \frac{Mp}{RT}$$

po separaci proměnných a integraci s podmínkou $p(0) = p^{\text{st}}$

$$\int_{p^{\text{st}}}^p \frac{dp}{p} = - \int_0^h dh \frac{gM}{RT}$$

dostaneme opět barometrickou rovnici (2.13).

Nad vzorcem je užitečné se zamyslet. Necht' je molekula v určité výšce. Pod vlivem nárazů ostatních molekul a tíhové síly se může pohybovat nahoru i dolů; pravděpodobnost, že se bude pohybovat nahoru, je vždy menší, než že se bude pohybovat dolů. Máme-li molekulu u hladiny moře, dolů již ovšem utéci nemůže. Po dosazení $h = 80 \text{ m}$ snadno zjistíme, že ve výšce 80 m je pravděpodobnost výskytu molekuly o 1 % menší než u hladiny (tedy je 0.99), stejně tak ve výšce 160 m je pravděpodobnost výskytu molekuly o 1 % menší než ve výšce 80 m , celkem tedy 0.99^2 hodnoty u hladiny, protože na každém místě se může nezávisle „rozhodnout“, zda poputuje nahoru či dolů, přičemž preference směru dolů je v každém místě stejná. Jinými slovy, pravděpodobnost výskytu molekuly ve výšce

160 m je **součinem** pravděpodobností, že popoleze dvakrát o 80 m, zatímco její energie je **dvojnásobná**.

Představme si nyní, že máme molekuly dvě; jsou obě v ideálním plynu, takže se neovlivňují. Pravděpodobnost, že nalezneme obě dvě ve výšce 80 m, je rovna druhé mocnině pravděpodobnosti, že tam nalezneme jednu, totiž 0.99^2 násobku pravděpodobnosti molekul u hladiny moře. Faktor 0.99^2 je stejný jako pro jednu molekulu u hladiny moře a druhou ve výšce 160 m – protože v obou případech má spojený systém obou molekul stejnou energii, a pravděpodobnost závisí jen na energii.

2.3 Termodynamika

Vztahy předchozího oddílu nám umožňují pracovat s pravděpodobnostmi stavů a počítat střední hodnoty veličin, které lze vyjádřit jako funkce konfigurace. Takovými funkcemi jsou například tlak a energie (a tedy i entalpie). Neumožňují však spočítat entropii a odvozené veličiny (Helmholtzova a Gibbsova energie², které tvoří jádro chemické termodynamiky.

Abychom odvodili korespondenci s termodynamikou, napišme vnitřní energii, která je střední hodnotou energie

$$U = \sum_{\psi} \pi(\psi) \mathcal{E}(\psi)$$

Malá změna této veličiny je

$$dU = \sum_{\psi} \pi(\psi) \cdot d\mathcal{E}(\psi) + \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) \quad (2.14)$$

Člen $d\mathcal{E}(\psi)$ znamená, že se změnila energetická hladina (energie stavu ψ), člen $d\pi(\psi)$ znamená, že se změnila pravděpodobnost výskytu stavu ψ . Z termodynamiky víme, že se

²V chemii se (nepřesně) používá termín „volná energie“ pro Gibbsovu nebo Helmholtzovu energii (podle podmínek). Fe fyzice znamená termín „volná energie“ pouze Helmholtzovu energii; Gibbsova energie je „volná entalpie“

tato změna má rovnat

$$dU = -p dV + T dS \quad (2.15)$$

Rovnájí se oba vztahy?

První člen v (2.14) odpovídá vlivu změny energetických hladin $\mathcal{E}(\psi)$. Aby se tyto hladiny změnily, musíme změnit vnější podmínky, například objem. Představme si proto, že máme ve válci s pístem systém ve stavu ψ a tento píst posuneme o malé dx . Tím se změní vlastní funkce ψ a následně se energie změní o $d\mathcal{E}(\psi)$. Tato změna energie se rovná mechanické práci, tedy až na znaménko součinu síly F a dráhy dx , tedy $d\mathcal{E}(\psi) = -F dx = -F/\mathcal{A} \cdot d(\mathcal{A}x) = -p(\psi) dV$, je to tedy práce objemová ($\mathcal{A}$ je plocha pístu). Veličina $p(\psi)$ je tlak daného stavu, skutečný tlak dostaneme jako střední hodnotu (vážený průměr) přes všechny stavy, tedy $p = \sum_{\psi} \pi(\psi) p(\psi)$. První člen v (2.14) je tedy objemová práce $-p dV$.

Druhý člen v (2.14) naopak zahrnuje vliv změny pravděpodobnostního rozdělení $\pi(\psi)$ za konstantního objemu (a tedy neměnných stavů ψ i hladin energie $\mathcal{E}(\psi)$). Bude tedy odpovídat výměně tepla; např. při dodání tepla vzroste zastoupení stavů s vyšší energií na úkor stavů s energií nižší. Tento člen by tedy měl odpovídat členu $T dS$ ve vztahu (2.15). Abychom hledanou korespondenci dostali, vyjádříme nejprve $\mathcal{E}(\psi)$ pomocí pravděpodobnosti z (2.6),

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{1}{\beta} [\alpha - \ln \pi(\psi)]$$

a dosadíme do druhého členu v (2.14),

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \mathcal{E}(\psi) = \sum_{\psi} d\pi(\psi) \frac{1}{\beta} [\alpha - \ln \pi(\psi)] = -\frac{1}{\beta} \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi)$$

Při úpravě jsme použili vztah

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) = 0 \quad (2.16)$$

který snadno odvodíme diferencováním normovací podmínky $\sum_{\psi} \pi(\psi) = 1$ (vyjádřeno slovy, abyste se nebáli derivací: když $\pi(\psi)$ vzroste, $d\pi(\psi)$ je kladné, když $\pi(\psi)$ klesne,

je $d\pi(\psi)$ záporné; protože součet je jedna, musejí některé $d\pi(\psi)$ vzrůst a jiné klesnout). Rovnici (2.16) použijeme nyní ještě jednou, abychom ukázali, že

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi) = d \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi)$$

Druhý sčítanec v (2.14) je tedy

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) = -k_B T d \left[\sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi) \right]$$

Porovnáním s TdS dostaneme entropii³ jako funkci pravděpodobnosti stavů,

$$S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi) \quad (2.17)$$

Vrátíme-li se zpátky k izolovanému systému, je $\pi(\psi) = 1/W$ pro $E = \mathcal{E}(\psi)$ a $\pi(\psi) = 0$ pro $E \neq \mathcal{E}(\psi)$ a máme

$$S = k_B \ln W \quad (2.18)$$

kde W je počet stavů. Toto je slavná **Boltzmannova rovnice pro entropii**. Entropie je tedy tím větší, čím více způsoby lze daný stav realizovat, přičemž závislost je logaritmická. To souvisí s aditivitou entropie: Uvažujeme-li opět spojené systémy 1+2, platí $W_{1+2} = W_1 W_2$, a proto $S_{1+2} = S_1 + S_2$.

Zbývá určit fyzikální význam parametru α . Z (2.17) po dosazení za $\ln \pi$ z (2.6) dostaneme

$$S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) [\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)] = -k_B \alpha + \frac{U}{T} \quad (2.19)$$

³Přesněji: až na aditivní konstantu, kterou položíme rovnu nule např. z toho důvodu, aby byla entropie aditivní

a tedy

$$\alpha = \frac{U - TS}{k_B T} = \frac{F}{k_B T}$$

kde F je vám dobře známá Helmholtzova energie. Z toho zároveň plyne důležitý vztah

$$F = -k_B T \ln \left[\sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \right] \quad (2.20)$$

kde suma v hranatých závorkách je stejná jako ve jmenovateli (2.7), nazývá se **kanonická partiční funkce** nebo **statistická suma** a obvykle se značí Q nebo Z . Její význam je podobný počtu všech konfigurací W v mikrokanonickém souboru s tím, že jednotlivé mikrostavy zde započítáváme s váhou úměrnou Boltzmannovu faktoru. Mikrostavy s malou energií⁴ mají vyšší zastoupení, mikrostavy s vysokou energií vzhledem k $k_B T$ jsou málo populované (jsou špatně dostupné). Partiční funkci můžeme tedy interpretovat jako „počet dostupných mikrostavů“.

Z (2.20) lze alespoň v principu spočítat libovolnou termodynamickou veličinu (je to opakování Fyzikální chemie pro bakaláře)

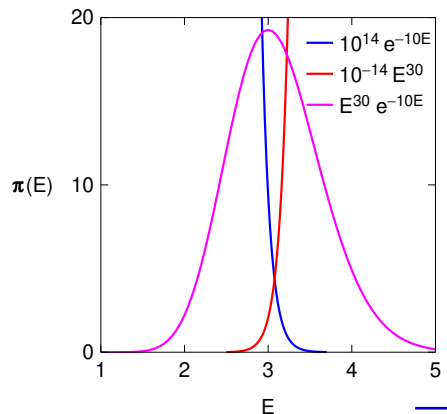
$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$U = F + TS, \quad H = U + pV, \quad G = F + pV$$

Poznámka. Pravděpodobnost stavu exponenciálně klesá s energií, z čehož jsme usoudili, že o stavy s vysokou energií (ve srovnání s $k_B T$) se nemusíme starat. Situace je ale poněkud složitější. Počet stavů s danou energií (či v okolí dané energie) totiž roste, a to pro mnoho

⁴Zpravidla definujeme $\mathcal{E}(\psi) = 0$ pro základní stav (s nejnižší energií)

částic docela rychle. Naštěstí však neroste exponenciálně, ale pouze algebraicky. Pro ilustraci uvažujme jeden harmonický oscilátor v n -tém vzbuzeném stavu ($n \geq 0$). Jeho energie je $nh\nu$ (h je Planckova konstanta a ν frekvence) a stavy nejsou degenerované, tj. pro dané n (v okolí energie $nh\nu$) je stav jeden. Ale pro N nezávislých oscilátorů můžeme celkovou energii $nh\nu = (n_1 + n_2 + \dots + n_N)h\nu$ složit z jednotlivých oscilátorů mnoha způsoby, totiž řádově $n^{N-1}/N!$ (pro $n \gg N$). Po znásobení $e^{-nh\nu/k_B T}$ dostaneme funkci, která nejdřív roste, ale po čase přece jen exponenciálně klesání převládne, viz obr. vpravo. Výsledkem je křivka přibližující se Gaussově křivce.



2.3.1 Ideální plyn nyní kvantově

Vypočteme tlak a molární entropii jednoatomového ideálního plynu za teploty T v objemu V . Podle výsledků, které jste získali na přednáškách z kvantové teorie, je energie jedné molekuly v nádobě tvaru kvádrů o stranách a , b a c s pevnými stěnami rovna

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2.21)$$

kde n_x, n_y, n_z jsou přirozená čísla – kvantová čísla pro systém částice v krabici. Kanonická partiční funkce je

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E})$$

Je-li nádoba dost velká, můžeme nahradit sumaci integrací

$$Z_1 = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E}) \, dn_x dn_y dn_z$$

a použít opět vzorce (2.11). Dostaneme

$$Z_1 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

kde $V = abc$ je objem a

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (2.22)$$

je tzv. **de Broglieova tepelná vlnová délka**. Ta je rovna de Broglieově vlnové délce, $\lambda = h/p = h/mv$, kde p je hybnost částice a v její rychlost. Rychlost v je přitom „typická“ rychlost za dané teploty; z Maxwellova–Boltzmannova rozdělení rychlostí se dá spočítat, že $v = (\pi/2)\bar{v}$, kde $\bar{v}$ je střední rychlost molekul.

Aby byl semiklasický popis přesný, musí být typická (průměrná) vzdálenost molekul mnohem větší než Λ .

Příklad. a) Vypočtěte Λ pro helium za teploty $T = 2$ K.

b) Srovnajte s typickou vzdáleností atomů v kapalině (hustota $\rho = 0.125 \text{ g cm}^{-3}$).

Řešení. a) $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2} = hN_A/(2\pi M R T)^{1/2} = 6.2 \text{ Å}$

b) $r = (M/N_A \rho)^{1/3} = 3.8 \text{ Å}$

Tepelná vlnová délka je srovnatelná (dokonce delší) než typická vzdálenost atomů v kapalném heliu, a proto nelze očekávat platnost klasické statistické termodynamiky. ■

Molekuly ideálního plynu navzájem neinteragují, a proto $E = \sum_{i=1}^N E_i$, kde se sčítá přes všechny molekuly v systému. Kdyby byly všechny molekuly různé (ale se stejnou hmotností m), dostali bychom

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = Z_1^N$$

Tak tomu ale není. V kvantovém popisu, ze kterého jsme vyšli, jsou stejné atomy nerozlišitelné⁵. Partiční funkci je proto nutno vydělit počtem způsobů, kterými lze molekuly označit (očíslovat). Nejsme totiž v principu schopni rozlišit stav, kdy je molekula vody č. 1 v levém horním rohu nádoby a molekula vody č. 2 v pravém spodním rohu nádoby od stavu, kdy jsou tyto molekuly opačně očíslovány. Počet očíslování N stejných molekul se rovná $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots N$. Správný výsledek je proto

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

a podle (2.20) je Helmholtzova energie rovna

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N! \right) = -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - N \ln N + N \right)$$

Pro odhad $\ln N!$ jsme použili Stirlingův vzorec $\ln N! \approx N \ln N - N$, viz dodatek A.1.

Tlak je dán vztahem

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} = \frac{n R T}{V}$$

což je stavová rovnice ideálního plynu. Výpočet entropie je poněkud zdlouhavý, protože na teplotě závisí i Λ . Vyjde tzv. Sackurova–Tetrodeova formule

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \left(\ln \frac{V}{N \Lambda^3} + \frac{5}{2} \right)$$

⁵Z hlediska klasické teorie není tento předpoklad vůbec samozřejmý. Jeho vynechání však vede k chybným hodnotám entropie, např. entropie vzroste po „smíchání“ dvou stejných vzorků stejného plynu (tzv. Gibbsův paradox). Vy víte, že entropie vzroste pouze po smíchání *různých* plynů. Naopak v postupu je skryta ještě jedna nesamozřejmost: předpokládáme totiž, že počet možných kvantových stavů molekuly (popsané čísly n_x, n_y, n_z) je mnohem větší než počet molekul. Pokud by tomu tak nebylo (za nižších teplot), musíme uvažovat jinak a mj. musíme rozlišit, jestli naše částice jsou fermiony (nemohou být ve stejném kvantovém stavu) nebo bosony (mohou). Pouze je-li počet kvantových stavů dost velký, je pravděpodobnost „hádky“ dvou částic o jeden kvantový stav malá.

a po přepočtu na mol

$$S_m = R \left(\ln \frac{V}{N_A \Lambda^3} + \frac{5}{2} \right) = \text{konst} + R \ln V + C_{V_m} \ln T$$

kde $C_{V_m} = \frac{3}{2}R$, což je správná hodnota pro jednoatomový plyn.

2.3.2 Semiklasická Helmholtzova energie

Velké systémy zpravidla nepopisujeme kvantově (byť s aproximacemi) jako ve výše uvedeném příkladu, ale klasicky. Předpokládejme, že systém se skládá z N atomů, jejichž polohy popíšeme N vektory $\vec{r}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$. Místo rychlostí $\vec{v}_i$ použijeme (z důvodů, jež vyžadují hlubší znalosti mechaniky) hybnosti, $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$. Energie systému atomů je $E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$, kde o potenciální energii E_{pot} (často se označuje i U) se více dovíte v následující kapitole a kinetická energie je $E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N p^2/2m$. V tzv. semiklasické limitě (provedené ve výše uvedeném příkladu pro ideální plyn) přejde (2.20) na

$$F = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \right] \quad (2.23)$$

$$= -k_B T \ln \left[\frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int e^{-\beta E_{\text{pot}}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right] \quad (2.24)$$

Tento vztah budeme často používat. Až na faktor $1/(N! h^{3N})$ je to přímočará aplikace (2.20) na klasický soubor molekul. Jak jsme se již zmínili, člen $1/N!$ vyplývá z nerozlišitelnosti molekul a jeho zanedbání vede ke špatné hodnotě entropie. Člen $1/h^{3N}$ vyplývá z kvantové teorie; bez něj se F liší o konstantu – je vzhledem ke špatnému standardnímu stavu (a výraz by byl špatně i formálně, protože Z musí být bezrozměrný). Výraz

$$Q_N = \int e^{-\beta E_{\text{pot}}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

se nazývá **konfigurační integrál**; je to integrál z Boltzmannova faktoru přes všechny konfigurace systému. Ještě uveďme výraz pro střední hodnotu veličiny závislé pouze na polohách (konfiguraci). Podle (2.7) platí

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta E_{\text{pot}}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta E_{\text{pot}}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.25)$$

Příklad. Aplikujte rovnici (2.24) na jednoatomový ideální plyn a vypočtěte tlak a chemický potenciál.

Řešení. Pro ideální plyn platí $E_{\text{pot}} = 0$. Integrál v (2.24) je proto

$$\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \int_V d\vec{r}_1 \times \int_V d\vec{r}_2 \times \dots \times \int_V d\vec{r}_N = V^N$$

Opět použijeme Stirlingovu aproximaci $\ln N! \approx N \ln N - N$, viz odd. A.1. Vyjde

$$F = Nk_B T \left[\ln N - 1 + \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) \right]$$

Z toho snadno vypočteme tlak

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -Nk_B T \frac{\partial \ln(1/V)}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (2.26)$$

což je stavová rovnice ideálního plynu, ježto $N = N_A n$ a $R = N_A k_B$. Chemický potenciál jednoatomového ideálního plynu spočteme nejjednodušší z rovnice pro otevřený systém

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Snadno zderivujeme

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \left[\ln N - 1 + \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) \right] + Nk_B T \left[\frac{1}{N} \right] = k_B T \ln \left(\frac{N\Lambda^3}{V} \right) = k_B T \ln \left(\frac{p\Lambda^3}{k_B T} \right)$$

kde v poslední úpravě jsme použili stavovou rovnici ideálního plynu, $pV = Nk_B T$. ■

2.3.3 Pravděpodobnostní rozdělení molekulárních rychlostí

Rychlost molekul plynu se vlivem vzájemných srážek neustále mění, takže stanovení skutečné rychlosti vybrané molekuly v daném okamžiku není možné. Ve velkém souboru molekul lze však pomocí statistických zákonitostí získat informaci o zastoupení rychlostí, jimiž se molekuly pohybují. Pravděpodobnost, že molekulu 1 nalezneme

- v krychliče o velikosti $dx_1 dy_1 dz_1$ se souřadnicemi v intervalu $(x_1, x_1 + dx_1)$, $(y_1, y_1 + dy_1)$ a $(z_1, z_1 + dz_1)$ a zároveň
- s rychlostmi v intervalu $(v_{1x}, v_{1x} + dv_x)$, $(v_{1y}, v_{1y} + dv_y)$, $(v_{1z}, v_{1z} + dv_z)$,
- a stejně pro molekuly 2, 3, $\dots$, N ,

je úměrná Boltmannovu faktoru (2.12)

$$\exp\left(-\frac{E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-E_{\text{pot}}}{k_B T}\right) \times \prod_{i=1}^N \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_i v_{ix}^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_i v_{iy}^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_i v_{iz}^2}{k_B T}\right)$$

Pravděpodobnost je vyjádřena jako součin, protože jednotlivé složky kinetické energie $\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2$, $\frac{1}{2}m_1 v_{1y}^2$ atd. jsou nezávislé navzájem i na potenciální energii. Proto pravděpodobnost, že x -ová složka rychlosti částice 1 je v intervalu $(v_{1x}, v_{1x} + dv_x)$, je úměrná

$$\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2}{k_B T}\right)$$

bez ohledu na polohy a rychlosti ostatních částic a složky rychlosti částice 1 v osách y a z . Stejný vztah platí pro všechny kartézské složky rychlosti a všechny molekuly. Rovnici je zvykem normalizovat, tedy znásobit konstantou tak, aby normalizované rozdělení⁶ $f_x(v_x)dv_x$ udávalo přímo pravděpodobnost, že rychlost ve směru x je v intervalu

⁶Také se používají termíny (pravděpodobnostní) rozložení či distribuce.

$(v_x, v_x + dv_x)$. Pak platí normalizační podmínka

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_x(v_x) dv_x = 1$$

tj. pravděpodobnost, že rychlost je jakákoliv (kdekoliv v intervalu $(-\infty, +\infty)$), je jedna. Takto normalizovaná funkce se nazývá **hustota pravděpodobnosti**. Podle Gaussova integrálu (2.11) snadno najdete, že

$$f_x(v_x) = \sqrt{\frac{m_1}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2}{k_B T}\right)$$

Ti, kdo dobře poslouchali přednášky z matematické statistiky, si jistě všimli, že $f_x(v_x)$ není nic jiného než Gaussovo rozložení se směrodatnou odchylkou $\sigma = k_B T/m$.

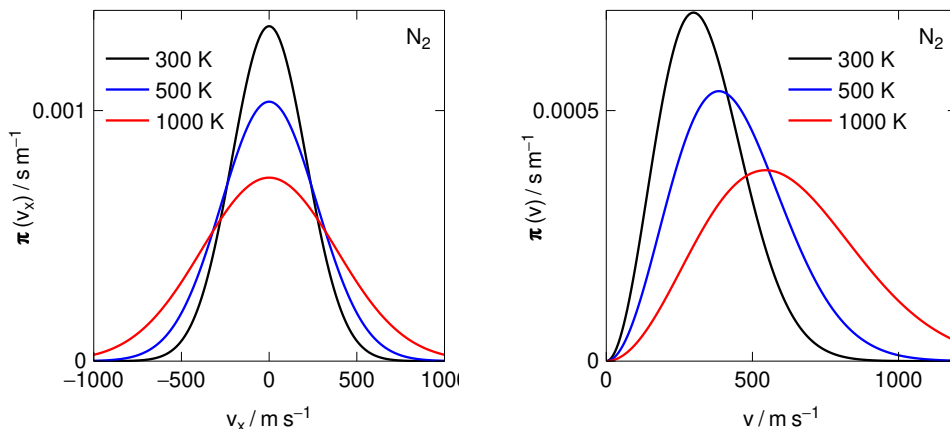
Funkce $f_x(v_x)$ je pro tři teploty vynesena na obr. 2.2 vlevo. Se zvyšující teplotou se distribuce rozšiřuje, neboť stoupá zastoupení vyšších rychlostí.

Rozdělení na tři kartézské složky se někdy hodí, častěji nás ale zajímá, jaká je pravděpodobnost, že rychlost $v = |\vec{v}|$ je v intervalu $(v, v + dv)$. Protože objem slupky $(v, v + dv)$ je $4\pi v^2 dv$, je tato pravděpodobnost

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_1}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}m_1 v^2}{k_B T}\right) v^2 \quad (2.27)$$

Závislost $f(v)$ je na obr. 2.2 vpravo. Vrchol funkce $f(v)$, tj. nejpravděpodobnější rychlost, se s růstem teploty posunuje k vyšším hodnotám. Plochy pod jednotlivými křivkami jsou stejné, totiž jedna, neboť distribuce jsou normalizované.

Výše uvedené vztahy se nazývají **Maxwellovo** nebo také **Maxwellovo–Boltzmanovo rozdělení** (nebo rozložení). Při odvození jsme nikde nepoužili předpoklad, že látka je v plynném stavu. Vztahy by tedy měly platit i pro kapalinu nebo pevnou látku. Omezením je však použití klasické mechaniky, které je tím méně oprávněné, čím lehčí je atom nebo molekula (kapalně hélium), čím silnější je interakce (krystal) a čím nižší je teplota.

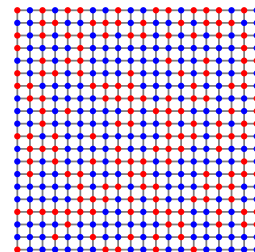


Obrázek 2.2: Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí pro dusík za různých teplot. **Vlevo:** hustota pravděpodobnosti nalezení složky v_x rychlosti, **vpravo:** hustota pravděpodobnosti nalezení rychlosti v

2.4 Ještě něco o entropii

2.4.1 Ideální roztok

S ideálním roztokem jste se setkali v kurzu Fyzikální chemie 1. Je to taková směs, kde molekula nepozná, zda je obklopena kamařády stejného či jiného druhu, v obou případech má stejnou energii i „volnost pohybu“ (entropii). Dostatečně řídká směs ideálních plynů je ideální, protože každá molekula je obklopena stejným vakuem. V ideálním směsném krystalu je energie všech konfigurací stejná, pro energie sousedů platí $E_{11} = E_{12} = E_{22}$.



S mícháním je však spojena směšovací entropie. Pokusme se ji spočítat z Boltzmannovy

rovnice pro směsný krystal. Použijeme vzorec pro mikrokanonický soubor, protože podle předpokladu se mícháním energie nemění.

Smícháme N_1 molekul látky 1 a N_2 molekul látky 2. Počet možností, jak molekuly po mřížce rozmístit, je dán kombinačním číslem

$$W = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

Pro úpravy výrazů použijeme tzv. Stirlingův vzorec, $\ln N! \approx N \ln N - N$, viz Dodatek A.1:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \\ &= (N_1 + N_2) \ln N - (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \end{aligned}$$

a po reorganizaci členů

$$S = k_B \ln W \approx -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right)$$

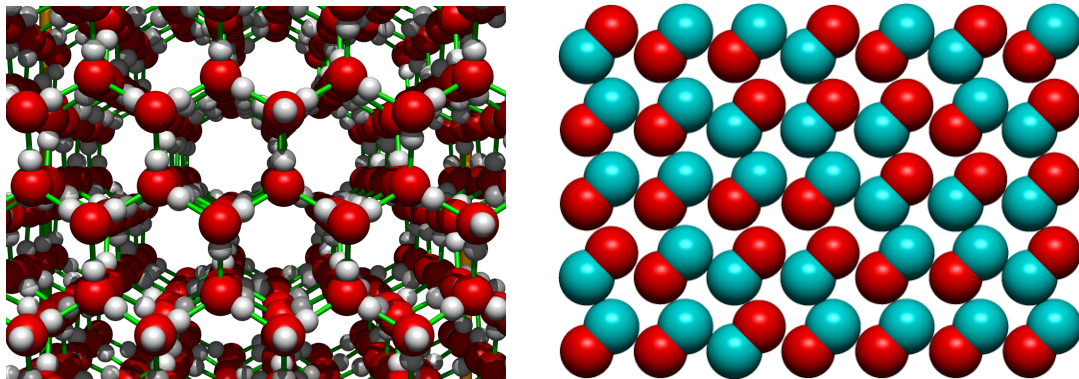
nebo chcete-li pro jeden mol ($x_1 = N_1/N$)

$$S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

což jste odvodili ve Fyzikální chemii 1 pro směs ideálních plynů. Všimněte si podobnosti s rov. (2.17).

2.4.2 Reziduální entropie krystalů

Ve Fyzikální chemii 1 jste se dověděli, jak vypočítat entropii třeba vodní páry z termochemických dat integrací tepelné kapacity, $\int dT C_p/T$, od absolutní nuly s přičtením $\Delta H/T$ za každý fázový přechod. To byl stav vědění v 19. století. Ale ve třicátých letech 20.



Obrázek 2.3: Reziduální entropie. **Vlevo:** krystal hexagonálního ledu za nulové teploty obsahuje chaotické uspořádání protonů, jeho entropie tedy není nulová. **Vpravo:** v krystalu CO má každá molekula náhodnou orientaci a tedy entropii $k_B \ln 2$

století umožnila nová kvantová teorie nakrmit Boltzmannovu rovnici pro entropii údaji odvozenými ze spektroskopických dat a kvantových výpočtů.

Problém byl v tom, že obě hodnoty nesouhlasily.

Nesoulad vyřešil nositel Nobelovy ceny Linus Pauling. Všiml si, že krystal ledu za nulové teploty není jedna přesně určená konfigurace, ale obsahuje chaotické pozice protonů mezi atomy kyslíku, viz obr. 2.3. Po výpočtu entropie odpovídající této neuspořádanosti (reziduální neboli konfigurační entropie) již obě hodnoty souhlasily. Proto také třetí zákon termodynamiky vyžaduje, aby základní stav za nulové teploty byl jen jeden (ideální krystal).

Jednodušším příkladem reziduální entropie je krystal oxidu uhelnatého. Tato molekula má malý dipólový moment a za dostatečně nízké teploty v krystalu nerotuje. V krystalu tak „zamrzne“ chaos. Každá molekula má dvě možnosti orientace, které jsou (téměř) stejně pravděpodobné. Reziduální entropie na jednu molekulu je tedy $k_B \ln 2$, molární

reziduální entropie je $S_m = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2$. Podobně se chová oxid dusný NNO (lineární molekula).

Poznámka. Výpočet reziduální entropie ledu je složitější. V krystalu ledu je každá molekula vázaná čtyřmi vodíkovými vazbami k sousedním molekulám. Na každé spojnici sousedních kyslíků je tedy jeden vodík; k jednomu z těchto kyslíků je vázán kovaletně, k druhému vodíkovou vazbou. Molekula ledu v mřížce může nabývat $6 = \binom{4}{2}$ orientací. Pokud by ale byly všechny molekuly otočeny náhodně, v mnoha případech by se mezi sousedními kyslíky setkaly buď dva vodíky nebo dva elektronové páry a nedošlo by k vytvoření vodíkové vazby. Podle Paulinga můžeme říci, že každá vazba by byla s pravděpodobností $\frac{1}{2}$ špatně. Na jednu molekulu vody připadají v mřížce dvě vazby (nikoliv čtyři, protože vazba spojuje dvě molekuly). Entropii připadající na molekulu vody můžeme proto odhadnout výrazem $k_B \ln(6/2^2)$, což po znásobení N_A dává molární reziduální entropii $S_m = R \ln 1.5$. Přesnější výpočet (předpokládající stále, že energie všech konfigurací jsou stejné, což je také aproximace) dává $S_m = R \ln 1.50747$.

2.4.3 Informační entropie

Entropie je vyjádřením chaosu. Udržování řádu v chaotickém prostředí něco stojí – tím více, čím vyšší je teplota. Vzpomeňte si na definici Gibbsovy energie

$$G = H - TS$$

Za teploty T tedy snížení entropie o ΔS stojí alespoň $T\Delta S$ energie resp. reverzibilní práce.

Jako příklad uvažujme informační entropii DNA. Za předpokladu zcela náhodného uspořádání párů bází je molární informační entropie rovna $R \ln 4$, protože máme čtyři báze. V živém organismu je ale potřeba mít na daném místě přesně danou bázi. Odpovídající Gibbsova energie (při 37°C) je

$$\Delta G = -RT \ln 4 = -3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

To znamená, že při syntéze DNA potřebujeme kromě vlastní chemické energie vazeb **navíc** energii alespoň 3.6 kJ mol^{-1} na jeden pár bází, abychom zajistili bezchybnou replikaci

genetického kódu – ve skutečnosti ovšem mnohem více, protože procesy neprobíhají s teoreticky maximální účinností. Pro srovnání, dostupná Gibbsova energie reakce $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$ je (za běžných podmínek v buňce) rovna $\Delta_r G_m = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Poznámka. Tato úvaha je ilustrací obecného Landauerova principu: Jakákoliv logicky nevratná operace, jako vymazání bitu, je doprovázena zvýšením entropie minimálně o $k_B \ln 2$ na bit v těch stupních volnosti systému (zařízení zpracovávajícím informace nebo okolí), které nenesou informaci.

Pamatujte

V mikrokanonickém souboru mají všechny mikrostavy (konfigurace) stejnou energii a pravděpodobnost. Entropie tohoto souboru je rovna $k_B \ln W$, kde W je počet mikrostavů.

V kanonickém souboru o teplotě T je pravděpodobnost nalezení mikrostavu ψ úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-\mathcal{E}/k_B T)$. Entropie je daná rov. (2.17). I v tomto případě entropie vyjadřuje neuspořádanost systému, tj. počet mikrostavů (se započtením jejich pravděpodobností), které může systém zaujmout.

Základní veličinou statistické termodynamiky je kanonická partiční funkce. Podobně jako W v mikrokanonickém souboru udává počet mikrostavů, ale zde je vážený jejich zastoupením (Boltzmannovou pravděpodobností). V kanonickém souboru je dána (2.20), v semiklasické limitě pak v odd. 2.3.2. Z ní lze vypočítat Helmholtzovu energii a z ní jakoukoliv rovnovážnou termodynamickou veličinu.

Kapitola 3

Síly mezi molekulami

3.1 Plocha potenciální energie

V kvantové chemii se zavádí pojem **(hyper)plocha potenciální energie** (angl. *Potential Energy Surface*, PES). Ta udává energii soustavy atomů v závislosti na polohách všech atomových jader (při nejnížší energii elektronů). Např. pro dva atomy vodíku ve velké vzdálenosti je energie nulová, pokud je přiblížíme velmi blízko k sobě, bude energie velká a kladná. Pro vzdálenost protonů 74 pm (rovnovážná délka vazby H₂) má energie minimum.

Poznámka. Smysluplnost pojmu PES je umožněna tím, že elektrony jsou mnohem lehčí než atomová jádra, a proto se pohybují rychleji. Jádra pak můžeme aproximovat pevnými bodovými náboji, mezi nimiž pobíhají lehké elektrony. energii molekuly pak můžeme získat řešením Schrödingerovy rovnice (pro elektrony). Výsledkem je energie molekuly jako funkce poloh všech jader. Této aproximaci se říká Bornova–Oppenheimerova.

PES je funkcí $3N$ souřadnic, kde N je počet jader. Hodnotu PES můžeme získat metodami kvantové chemie. To je však pro systémy větší než malé výpočetně náročný úkol. Proto bychom měli rádi dostatečně jednoduchý vzorec, kam dosadíme polohy jader a dostaneme potenciální energii. Takový vzorec se nazývá **silovým polem**. Potenciální energie v silovém poli je součtem mnoha příspěvků, které mají určitý funkční tvar. Parametry příspěvků pro různé atomy (molekuly, skupiny) se tabelují.

Systém popsán PES resp. silovým polem lze studovat v principu na kvantové nebo klasické úrovni. Kvantový popis je přesnější a u systémů za nízkých teplot (kapalné helium)

se mu nevyhneme. Za vyšších teplot je důležitost kvantového chování menší, avšak ne zanedbatelná; typicky vibrační stupně volnosti lze těžko popisovat klasicky¹. Pro mnoho jevů však mnohem jednodušší klasický popis vyhovuje. Metodám založeným na použití PES vyjádřené vzorcem (silovým polem) v rámci klasické mechaniky se obecně říká molekulová mechanika; molekulová mechanika v užším smyslu ale nezahrnuje simulace (molekulovou dynamiku a Monte Carlo).

Na klasické úrovni lze úspěšně studovat mnoho systémů na různých prostorových škálách od mikroskopické (kapaliny, biologické makromolekuly, krystaly) přes mezoskopickou (disperzní systémy) až po makroskopickou (sypké materiály nebo třeba kulová hvězdokupa). Máme-li model (silové pole), můžeme rychleji než při použití kvantové teorie studovat látku metodami „molekulárního modelování“, kterým rozumíme nejen simulace, ale obecně jakékoliv studie tvaru či konformace molekul. Často vystačíme „jen“ s minimem potenciální energie (molekulová mechanika v užším slova smyslu); výpočtu (lokálního) minima energie se někdy říká „optimalizace struktury“. Dalším použitím molekulové mechaniky je interpretace rozptylových a jiných (NMR) experimentů, tzv. refinement, kdy se struktura stanovená s velkými experimentálními chybami doladí tak, aby odpovídaly délky vazeb, atomy se nepřekrývaly atd.

3.2 Jednoatomové molekuly

Uvažujme pro jednoduchost nejprve síly mezi sféricky symetrickými objekty – atomy nebo ionty. Vyjadřujeme je pomocí potenciálu neboli interakční (potenciální) energie, která je pouze funkcí vzdálenosti, r , obou částic, $u(r)$.

¹Nekvantový model (silové pole) vody není schopno popsat přesně tepelnou kapacitu kapalně vody

3.2.1 Dva neutrální atomy

Dva atomy vzácného plynu (např. argonu) velmi daleko od sebe na sebe prakticky nepůsobí. Jejich interakční energie je nulová, $\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0$.

Jsou-li atomy blízko u sebe, musí se odpuzovat. Z kvantové mechaniky lze získat pro energii odpuzování (repulze) aproximaci

$$u_{\text{rep}}(r) \sim e^{-Br}, \quad B > 0 \quad (3.1)$$

Typické hodnoty parametru B jsou řádu $10^{11} \text{ m}^{-1} = 1/(10 \text{ pm})$.

Jsou-li molekuly dál od sebe, přitahují se. Pro neutrální molekuly platí aproximace

$$u_{\text{disp}} = -\frac{C}{r^6} \quad (3.2)$$

Kvalitativní vysvětlení této **disperzní** neboli **Londonovy** energie lze získat pomocí mechanismu fluktuující dipól–indukovaný dipól.

Poznámka. Elektrony okolo jádra jsou v neustálém pohybu. I když v průměru je rozložení elektronů okolo jádra řekněme argonu sféricky symetrické, v daném okamžiku to tak není. V prvním přiblížení lze okamžitě rozložení náboje nahradit elektrickým dipólem. Za malý okamžik má dipól jinou velikost a orientaci. Dipól okolo sebe budí elektrické pole, jehož intenzita ubývá se vzdáleností jako $1/r^3$. Jiný atom umístěný do tohoto elektrického pole se polarizuje – vznikne indukovaný dipól o velikosti, která je úměrná intenzitě pole, tj. $1/r^3$. Tento dipól interaguje s původním, energie je úměrná součinu intenzity pole a velikosti dipólu a podle le Chatelierova–Braunova principu je záporná, protože indukovaný dipól působí proti změně, která jej vyvolala. Energie tedy ubývá se vzdáleností jako $1/r^3 \times 1/r^3 = 1/r^6$. Poznamenejme ještě, že pro velmi velké vzdálenosti (nad stovky nm) se z důvodu konečné rychlosti šíření elektrického pole nestihnou oba dipóly synchronizovat a energie klesá ještě rychleji – jako $1/r^7$; pro molekulové modelování nemá tento jev význam. └

Spojením přitažlivé a odpudivé části dostaneme potenciál, kterým se aproximují reálné interakce. Můžeme ho zapsat např. takto

$$u(r) = Ae^{-Br} - C/r^6 \quad (3.3)$$

Nazývá se exp-6, též se pojí se jmény Buckingham, Tosi–Fumi, Born–Mayer aj. Exponenciála ubývá pro dostatečně velké vzdálenosti rychleji než r^{-6} , a proto potenciál ve velkých vzdálenostech správně vystihuje skutečnou interakci, $-C/r^6$. Při zmenšování vzdálenosti převládne odpuzování dané členem Ae^{-Br^2} .

V praxi se často používá jednodušší tvar odpudivé části potenciálu,

$$u_{\text{rep}} = \text{const } r^{-m} \quad (3.4)$$

kde $m > 6$. Spojením rov. (3.4) s prvním členem rov. (3.2) vznikne tzv. **m–n** neboli **Mieův** potenciál,

$$u_{\text{Mie}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right]. \quad (3.5)$$

Volba $m = 12$ a $n = 6$ dává jednoduchý a přesto poměrně realistický **Lennard-Jonesův** (LJ) potenciál,

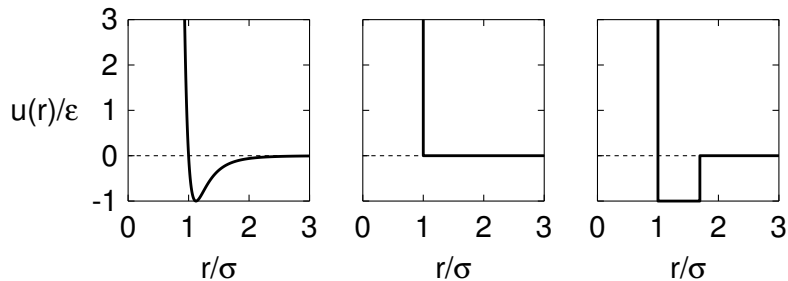
$$u_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{\text{vdW}}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{\text{vdW}}}{r} \right)^6 \right], \quad (3.6)$$

jehož průběh je ukázán na obr. 3.1. V (3.6) značí $\sigma_{\text{vdW}}/2$ van der Waalsův poloměr, $\sigma = 2^{-1/6}\sigma_{\text{vdW}}$ se někdy nazývá kolizní průměr a ϵ je hloubka potenciálové jámy.

Poznámka. Protože se ukazuje, že strukturní vlastnosti molekulárních systémů neutrálních částic jsou určeny především krátkodosahovými silami, studují se systémy tuhých částic kopírujících tvar a velikost molekul a představující tak nejhrubší aproximaci pro u_{rep} . Typickým příkladem je potenciál tuhých koulí (*hard sphere*, *HS*),

$$u_{\text{HS}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r < \sigma, \\ 0 & \text{pro } r > \sigma. \end{cases} \quad (3.7)$$

²Bohužel při ještě menších vzdálenostech opět převládne záporný člen $-C/r^6$ (jsme v oblasti vzdáleností, kdy předpoklady odvození disperzní interakce neplatí), což je technická závada, kterou je nutno za některých okolností opravit, jinak simulace může havarovat



Obrázek 3.1: Vlevo: Lennard-Jonesův potenciál (3.6), uprostřed: potenciál tuhých koulí (3.7), vpravo: potenciál pravoúhlé jámy (3.8).

Teoreticky výhodným mezistupněm mezi realistickými spojitými potenciály a potenciálem tuhých koulí je tzv. model pravoúhlé potenciálové jámy (square-well),

$$u_{\text{SW}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r < \sigma, \\ -\epsilon & \text{pro } \sigma < r < \lambda\sigma, \\ 0 & \text{pro } r > \lambda\sigma, \end{cases} \quad (3.8)$$

kde bezrozměrný parametr λ určuje dosah přitažlivé části potenciálu. V limitě $\lambda \rightarrow 1$, $\epsilon \rightarrow \infty$ dostaneme *lepkavé tuhé koule* (sticky hard spheres), v limitě $\lambda \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$ přitažlivé pozadí (Kacův potenciál).

3.2.2 Více atomů

Reálné systémy se skládají z mnoha atomů. Můžeme být v pokušení všechny párové interakce jednoduše sečíst

$$U(\vec{r}^N) \approx \sum_{i < j} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (3.9)$$

kde $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = u(\vec{r}_{ij})$ je párový příspěvek. Symbolem $\sum_{i < j}$ označujeme zkráceně součet přes všechny páry, přesněji (pro N atomů)

$$\sum_{i < j} = \sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^{j-1}$$

Bohužel, tato tzv. **aproximace párové aditivity** neplatí přesně. Budeme-li zkoumat trojice atomů argonu, zjistíme, že odchylka

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) - u(r_{ij}, r_{jk}) - u(r_{jk}, r_{ki}) - u(r_{ki}, r_{ij})$$

představuje okrouhle 10 % celé interakce. Zahrnutí těchto tzv. tříčasticových (obecně vícečasticových) interakcí je však složité (s výjimkou speciálního typu, tzv. polarizovatelnosti, viz dále), a proto se zpravidla postupuje jinak. Párový potenciál nahradíme efektivní verzí, která pro typické konfigurace (např. v kapalině) již v průměrném smyslu všechny mnohočasticové příspěvky obsahuje. Takové silové pole pak funguje dobře pro kapalinu, naopak však popisuje hůře volný pár částic a potažmo plynnou fázi.

3.3 Ionty

Máme-li částice elektricky nabitě, např. ionty s náboji q_1 a q_2 , musíme k interakční energii (např. Lennard-Jonesově) přidat ještě coulombickou interakci. V soustavě SI platí

$$u_{\text{Coul}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}, \quad (3.10)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua. Tento potenciál ubývá s rostoucí vzdáleností velmi pomalu, což z hlediska simulací (ale i teorie) vede k řadě komplikací.

3.4 Polarizovatelnost

Coulombický potenciál (3.10) na jednotlivých interakčních centrech nevystihuje celou elektrickou interakci molekul. Působí-li na atom (molekulu) i elektrické pole o intenzitě $\vec{E}_i$, dojde k deformaci elektronových obalů a ke vzniku (v prvním přiblížení) indukovaného dipólu o velikosti

$$\vec{\mu}_i = \alpha_{\text{SI}} \cdot \vec{E}_i \quad (3.11)$$

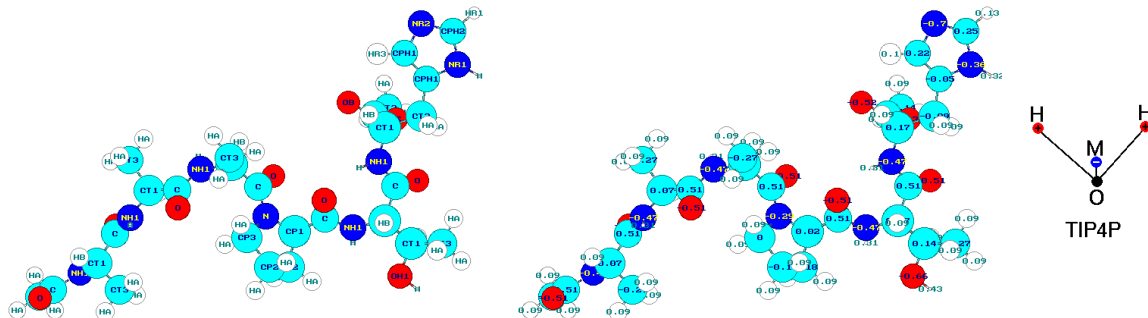
Pro sféricky symetrický atom je vektor μ_i rovnoběžný s $\vec{E}_i$ a tedy polarizovatelnost α_{SI} je skalár, obecně ale pro nesymetrickou molekulu není $\vec{\mu}_i$ rovnoběžné s $\vec{E}_i$ a α_{SI} je tenzor.

Poznámka. Jednotkou polarizovatelnosti v SI je $\text{C m}^2 \text{V}^{-1} = \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$. Obvykle se ale uvádí veličina $\alpha = \alpha_{\text{SI}}/(4\pi\epsilon_0)$, které se správně v SI říká **objem polarizovatelnosti**, vzhledem k lenosti a konzervativnosti vědců ale nejčastěji uslyšíte jen „polarizovatelnost“. Je totožná s polarizovatelností v soustavě CGS (která je ve škole zakázaná, ač teoretiky stále hojně používaná). Její rozměr je m^3 , nejčastěji se ale uvádí v $\text{\AA}^3$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Objem polarizovatelnosti je řádově roven desetíně objemu molekuly. Objem polarizovatelnosti v $\text{\AA}^3$ převedeme na SI znásobením faktorem $1.11265 \cdot 10^{-40}$.

Protože indukované dipóly budí opět elektrostatické pole, je výsledný potenciál soustavy polarizovatelných molekul dán implicitně (nutno řešit rovnici pro self-konzistentní pole) a není ani párově aditivní, což prodražuje jakékoli výpočty. Proto se kromě speciálních simulačních metod, které jsou již mimo záběr těchto skript, častěji používají efektivní potenciály.

3.5 Víceatomové molekuly

Svět jednoatomových molekul by byl velmi chudý. Zpravidla potřebujeme studovat molekuly od malých (např. voda) po velké (např. proteiny). Základním stavebním prvkem modelů je atom či přesněji řečeno atomové jádro; někdy (zvláště u starších modelů) se alifatické skupiny jako $-\text{CH}_3$ nahrazují jedním „sjednoceným“ neboli „rozšířeným“ atomem



Obrázek 3.2: Oligopeptid v silovém poli CHARMM22 (vlevo), jeho parciální náboje (v *e*, uprostřed) a model vody TIP4P (záporný náboj je posunut z kyslíku do bodu M).

(anglicky „united“ nebo „extended“ atom – viz obr. 3.2), výjimečně se naopak přidává pomocné centrum mimo atomy (model vody TIP4P). Počet typů atomů je však větší než chemických prvků, protože např. atom uhlíku ve skupině $>C=O$ má jiné vlastnosti než v benzenu. Atomy také zpravidla nesou parciální náboje, viz obr. 3.2.

Síly mezi atomy v silovém poli se dělí na **vazebné** (bonded) a **nevazebné** (non-bonded). Nevazebné síly působí mezi atomy na různých molekulách a také mezi atomy jedné molekuly, které nejsou ovlivněny chemickými vazbami. Atomy oddělené více než třemi vazbami v řetězci (např. koncové vodíky v propanu $CH_3-CH_2-CH_3$) již interagují jen nevazebně, atomy spojené vazbou (symbolicky 1–2) či oddělené dvěma vazbami (1–3) interagují jen vazebnými silami, atomy oddělené třemi vazbami v řetězci (1–4) jsou mezní případ, ve kterém se zpravidla kombinují oba druhy sil.

3.5.1 Nevazebné síly

I mezi atomy schovanými v molekulách působí stejné síly jako mezi volnými atomy: odpudivé, Londonovy přitažlivé a elektrické.

Nenabitá část

Odpudivé a Londonovy přitažlivé síly se obvykle spojují do Lennard-Jonesova potenciálu (3.6) nebo exp-6.

Parametry Lennard-Jonesova potenciálu se tabelují jako parametry pro jednotlivé druhy atomů. Rozlišují se přitom atomy s různými chemickými vlastnostmi, např. C v karbonylové skupině >CO má jiné parametry než C v methyly -CH₃. Studujeme-li látky složené z více druhů atomů, řekněme oxid uhličitý CO₂, potřebujeme kromě interakce C..C a O..O ještě křížovou interakci C..O. Tyto parametry počítáme z vhodných **kombinačních pravidel**. Pro Lennard-Jonesův potenciál se často používá Lorentzovo–Berthelotovo pravidlo

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j},$$

tj. atomové poloměry jsou aditivní a energie jsou dány geometrickým průměrem. V nových silových polích se zpravidla používá geometrický průměr i pro σ .

Coulombovy síly

Elektrony v molekule jsou rozloženy mnohem složitěji než u sféricky symetrických iontů. Toto rozložení nábojů se snažíme vystihnout pomocí parciálních nábojů umístěných (obvykle) na atomových jádrech, méně často pomocí elektrických dipólů (či vyšších multipólů) umístěných tamtéž. Náboje interagují Coulombovým potenciálem (3.10).

Parciální náboje můžeme získat z vhodného kvantově chemického softwaru. Standardní metodou je CHELPG (CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based method): okolo molekuly rozmístíme testovací body a hledáme takové rozmístění parciálních nábojů

na jádrech, aby pole v testovacích bodech co nejlépe odpovídalo kvantově-chemickému výpočtu.

Abychom ušetřili výpočetní čas, síly pro vzdálenost atom–atom větší než určitá vzdálenost se zanedbávají. Protože však jen zanedbání (useknutí, *cutoff*) potenciálu by vedlo ke skoku v potenciálu a tedy k nekonečné síle, což vadí především v molekulové dynamice, potenciál se buď posune o konstantu, aby byl spojitý, nebo se vyhladí, případně se kombinují oba postupy. Obvyklé vzdálenosti, od kterých se zanedbávají disperzní síly, jsou 8–15 Å nebo 2.5–4 σ . Chyba způsobená zanedbáním se může do značné míry omezit přičtením korekce, kterou zpravidla počítáme za předpokladu, že ve větší vzdálenosti než je useknutí jsou ostatní atomy rozmístěny rovnoměrně.

Výše uvedený trik lze použít v nouzi i pro elektrostatické síly, je však nutno pečlivě kombinovat useknutí, posun potenciálu a vyhlazení, protože elektrostatické síly jsou silné. O něco lepší metodou je nahrazení polárních skupin (např. $>C=O$) od určité vzdálenosti bodovým dipólem, který se pak již lépe spojitě „usekává“; silové pole je totiž obvykle navrženo po skupinách, které jsou elektricky neutrální. Nyní ale nejčastěji používají speciální metody, Ewaldova sumace a metoda reakčního pole, které řeší problém elektrostatické interakce pomocí dobře definovaných aproximací.

Ewaldova sumace

je založena na sečtení interakcí v periodických okrajových podmínkách přes všechny periodické obrazy nábojů v simulační buňce. To ale matematicky znamená sečíst trojrozměrnou nekonečnou řadu, která ještě ke všemu pomalu (a jen relativně) konverguje. Matematickým trikem se tato řada převede na dvě řady, které však konvergují mnohem rychleji.

Poznámka. Tento trik se dá interpretovat tak, že bodové náboje odstíníme Gaussovým rozložením stejného náboje opačného znaménka. V určité vzdálenosti (která se volí menší než polovina hrany simulační buňky) je náboj prakticky odstíněn. Interakce stíněných nábojů je dána místo funkce $q_i q_j / (4\pi\epsilon_0 r_{ij})$ funkcí $q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) / (4\pi\epsilon_0 r_{ij})$, která rychle ubývá se vzdáleností; α je konstanta. Zbývá započíst interakci Gaussovsky rozmytých nábojů. To se počítá v k -prostoru pomocí Fourierovy transformace nábojového rozložení. Pro větší

systemy se přitom dosáhne vyšší efektivity využitím mřížky (particle mesh) a algoritmu tzv. rychlé Fourierovy transformace.

Metoda reakčního pole

je vhodná jen pro dipolární systémy. Interakci vybraného dipólu s ostatními dipóly počítáme plně jen do určitého „cutoffu“. Všechny vzdálenější dipóly nahradíme spojitým dielektrikem, které se elektrickým polem vybraného dipólu polarizuje.

3.5.2 Vazebné síly

Vazby, pokud nejsou v simulaci pevné, se obvykle aproximují harmonickým potenciálem

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{K_{\text{bond}}}{2}(r - r_0)^2 \quad (3.12)$$

kde r je vzdálenost atomů, r_0 její rovnovážná hodnota a K_{bond} silová konstanta (tuhost vazby).

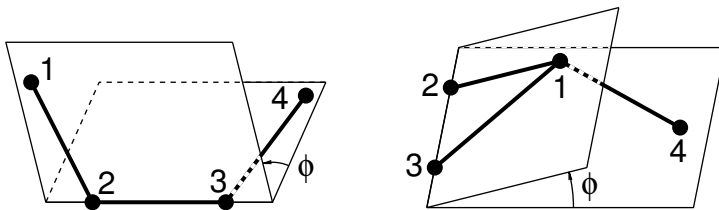
Podobně se řeší vazebné úhly, tedy síly 1-3:

$$U_{\text{angle}}(\alpha) = \frac{K_{\text{angle}}}{2}(\alpha - \alpha_0)^2. \quad (3.13)$$

Síly 1-4 jsou dvojí. Vlastní torze (proper torsions) tvaru

$$U_{\text{dih}}(\phi) = \frac{K_{\text{dih}}}{2} \cos(n\phi), \quad (3.14)$$

kde ϕ je tzv. diedrický úhel (viz obr. 3.3) a n je číslo, např. pro torzní potenciál C–C–C–C v butanu je $n = 3$, případně se sčítá několik členů pro $n = 0, 1, 2, 3$.



Obrázek 3.3: Vlastní (vlevo) a nevlastní (vpravo) torze

Nevlastní torze (improper torsions) slouží ke „zpevnění“ skupin s sp^2 hybridizací jako $H_2C=O$, kde uhlík leží v rovině s ostatními atomy, případně k zajištění tetraedrické geometrie tří vazeb okolo skupiny CH , jestliže je tato reprezentována jedním interakčním centrem (viz CH1E obr. 3.2):

$$U_{\text{improp}}(\phi) = \frac{K_{\text{improp}}}{2} (\phi - \phi_0)^2 \quad (3.15)$$

Popis interakce mezi molekulami vychází z toho, že molekula je složena z atomů. Tyto atomy nejsou v molekule „ztraceny“, ale atom jedné molekuly může interagovat s atomy jiné molekuly. Molekula se tedy skládá z interakčních center a mezimolekulární potenciál lze psát ve tvaru

$$u(1, 2) = \sum_{a \in \{1\}} \sum_{b \in \{2\}} u_{ab}(|\vec{r}_{2,b} - \vec{r}_{1,a}|) \quad (3.16)$$

kde symbolické proměnné $(1,2)$ označují soubor souřadnic molekul 1 a 2 a $\vec{r}_{i,a}$ značí polohový vektor interakčního centra a na molekule i . Za potenciál $u_{ab}(r)$, který závisí pouze na vzdálenosti mezi centry, se volí některý z jednoduchých párových potenciálů; obvyklá je kombinace coulombické (3.10) a neutrální (např. (3.6)) interakce.

Interakční centra nejčastěji odpovídají přímo jednotlivým atomovým jádrům v molekule, v závislosti na úrovni aproximace interakcí mohou však odpovídat i celým skupinám

atomů („united“ nebo „extended“ atom), případně naopak mohou být v molekule pomocná centra mimo jádra. Pro malé molekuly se obvykle rozložení těchto center považuje za fixní a molekula nebude tedy mít žádné vnitřní stupně volnosti (je „tuhá“). Potom jednu molekulu popisujeme kromě polohy referenčního bodu („centra“, obvykle těžiště) ještě orientací, což je pro lineární molekuly vektor osy molekuly (či ekvivalentně dva úhly ve sférických souřadnicích) a pro obecné molekuly buď orientační matice nebo tři Eulerovy úhly, případně kvaternion.

3.6 Vnější síly

Působí-li na systém vnější pole (gravitační, elektromagnetické), umíme obvykle napsat též příslušnou interakční energii. Stěny nádoby jsou však také vnějším polem a podobně lze chápat i kapalinu uzavřenou v póru, molekuly adsorbované na povrchu tuhé látky, apod. Potřebujeme proto i potenciálový model materiálu, s kterým náš systém interaguje. Nejpresnější ale také nejnáročnější je složit stěnu či pór z jednotlivých atomů. Tak se modelují především různé pórzní materiály, např. zeolity. Je-li danou stěnou krystal, musíme rozlišit různé krystalové roviny. Někdy stačí jen jedna vrstva atomů, ale i tak může jejich počet snadno překročit tisícovku. Na druhém konci zjednodušování je, podobně jako model tuhých koulí pro atomy, model tuhé bezstrukturní stěny. Je-li rovina tuhé stěny v kartézských souřadnicích definována rovnicí $z = 0$, je potenciální energie částice o souřadnicích $\vec{r} = (x, y, z)$ dána vztahem

$$U_{\text{tuh stna}}(\vec{r}) = \begin{cases} \infty, & \text{pro } z < 0, \\ 0 & \text{pro } z \geq 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Mezistupněm vhodným pro realističtější potenciály je model měkké bezstrukturní stěny. Představme si, že v poloprostoru $z > 0$ jsou rovnoměrně rozmístěny částice s číselnou hustotou ρ . Atomy vně stěny nechť interagují s částicemi stěny potenciálem $u(r)$. Od-

hlédneme-li od jednotlivých atomů a budeme-li látku stěny považovat za kontinuum, dostaneme efektivní potenciál částice-stěna po integraci přes poloprostor $z > 0$:

$$U_{\text{mkk stna}}(\vec{r}) = \int_{z' > 0} u(\vec{r} + \vec{r}') d\vec{r}' = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' u(\vec{r} + \vec{r}') \quad (3.18)$$

Speciálně pro Lennard-Jonesův potenciál $u = u_{\text{LJ}}$, viz (3.6), který je typu 12–6, dostaneme po integraci potenciál typu 9–3:

$$U_{\text{LJ-stna}}(\vec{r}) = \pi\epsilon\rho \left[\frac{4}{45} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] \quad (3.19)$$

Poznámka. Integrál v (3.18) vypočteme tak, že nejprve integrujeme přes roviny $z' = \text{const}$ v polárních souřadnicích r', ϕ' místo x', y' a nakonec zintegrujeme přes z' .

Pamatujte

Klasický systém bodových částic popisují pomocí energie, která je funkcí poloh všech atomových jader (hyperplocha potenciální energie). Matematický zápis této funkce jako (zpravidla) součet příspěvků různých typů spolu s parametry pro různé členy součtu se nazývá silové pole. Příspěvky se dělí na vazebné a nevazebné. Vazebné příspěvky popisují vibrace vazeb a úhlů, torze aj. Nevazebné příspěvky se skládají z Coulombické interakce mezi (plnými nebo parciálními) náboji, z krátkodosahové repulze (obv. typu e^{-Br} nebo r^{-12}) a disperzní interakce ($-r^{-6}$).

Kapitola 4

Klasické mřížkové modely

Mřížkové modely se používají v mnoha oblastech fyziky i chemie, a proto je obtížné podat vyčerpávající definici. Podstatné je, že prostorové souřadnice jsou diskrétní a jejich počet je konečný. Obvykle se vychází z nějaké pravidelné (krystalové) mřížky, např. kubické. Každému vrcholu mřížky označenému indexem i je přiřazena proměnná s_i , případně n -tice proměnných (vektor). Ty mohou nabývat hodnot z jisté množiny, která může být diskrétní i spojitá. Model je definován interakční (též konfigurační) energií $U(\{s_i\})$ (někdy se nazývá Hamiltonián).

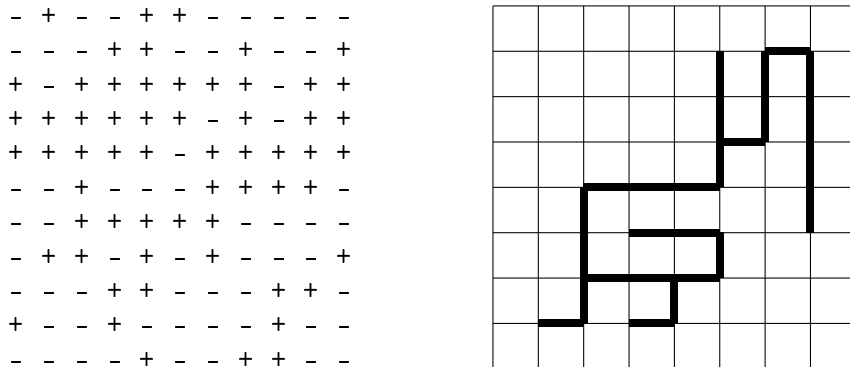
4.1 Isingův model

Původní motivací pro vytvoření tohoto modelu bylo studium feromagnetismu, má však řadu aplikací i v dalších oblastech. S každým vrcholem mřížky je spojena skalární proměnná s_i , která se nazývá spin a která nabývá dvou hodnot $+1$ nebo -1 (viz obr. 4.1).

Konfigurační energie je dána vztahem

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i \quad (4.1)$$

kde J je síla interakce (pro feromagnet je $J > 0$) a h je vnější magnetické pole. První suma je přes všechny dvojice nejbližších sousedů $\langle i,j \rangle$ (hrany mřížky) a druhá suma přes všechny vrcholy. Isingův model je exaktně řešitelný v jedné a pro $h = 0$ i ve dvou



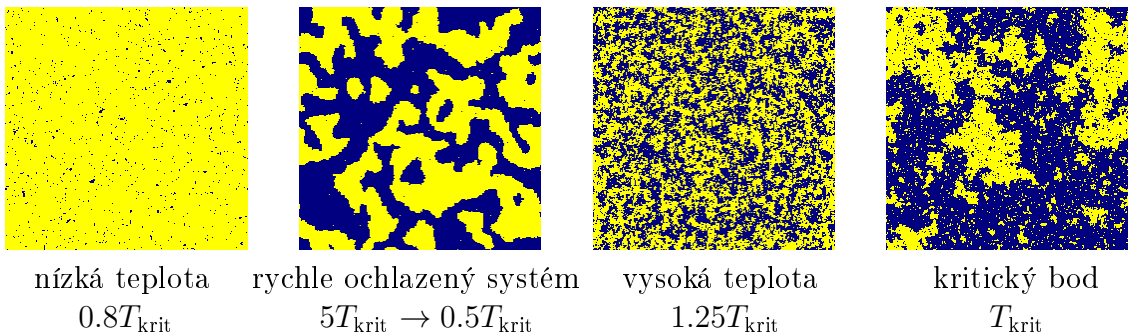
Obrázek 4.1: Schéma Isingova modelu v rovině (vlevo) a mřížkového modelu polymeru (vpravo)

dimenzích, ve fyzikálně zajímavých třech dimenzích musíme použít buď aproximativní řešení nebo simulace.

Věří se, že chování reálné látky v blízkém okolí kritického bodu (pro magnet Curieova bodu) je stejné (přesněji patří do stejné třídy univerzality) jako Isingův model. Např. pro hustoty kapaliny a páry blízko kritické teploty T_c platí $\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \propto (T_c - T)^\beta$, kde $\beta \approx 0.326419(3)$.

4.2 Mřížkový plyn

Je to nejhrubší model pro systém N klasicky interagujících částic. Celý uvažovaný prostor, ať už plochu či objem, si rozdělíme na malé buňky a předpokládáme, že částice leží ve středech buněk. Skalární proměnná n_i spojená s vrcholem i má význam počtu částic v buňce. Odpudivé síly mezi částicemi popíšeme tak, že budeme uvažovat nejvýše jednu částici v buňce, tedy $n_i \in \{0, 1\}$ (více se jich tam nevejde), přitažlivou interakci pak můžeme omezit jen na sousedící buňky obsazené částicemi. Uvažujeme-li mřížkový plyn



Obrázek 4.2: Typické konfigurace dvoudimenzionálního Isingova modelu

v grandkanonickém souboru, tedy s proměnným počtem částic a chemickým potenciálem μ , je jeho interakční energie rovna

$$U = \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i \quad (4.2)$$

kde ϵ je energie páru částic. Ze substituce $n_i = (1 + s_i)/2$ vyplývá, že (4.2) je, až na definici konstant, ekvivalentní Isingově energii (4.1).

4.3 Binární slitina

Model slitiny, jejíž dva atomy jsou natolik podobné, že se mohou zaměňovat v krystalové mřížce, lze popsat energií

$$U = - \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{k_i k_j} + \sum_i \mu_{k_i}, \quad k_i \in \{\text{●}, \text{●}\}$$

kde $\epsilon_{\text{●}, \text{●}}$, $\epsilon_{\text{●}, \text{●}}$ a $\epsilon_{\text{●}, \text{●}}$ jsou energie interakce sousedních atomů a $\mu_{\text{●}}$, $\mu_{\text{●}}$ jejich chemické potenciály. Model je ekvivalentní mřížkovému plynu ($n_i = 0 \sim k_i = \text{●}$, $n_i = 1 \sim k_i = \text{●}$).

Existují různá zobecnění Isingova modelu. Spinová proměnná s_i může nabývat více než dvou diskrétních hodnot (Pottsovy modely), nebo může být i spojitá, např. omezená na sféru $s_i^2 = 1$ (spojitý Heisenbergův model). Významnou aplikací jsou kvantové teorie pole, kde obor hodnot spinových proměnných je grupa transformací, např. $SU(2)$, $SO(3)$ aj.

4.4 Model polymeru

Jiným příkladem klasického mřížkového modelu je model polymeru, obr. 4.1. Zde se obvykle pracuje s hranami mřížky, které buď jsou nebo nejsou obsazeny článkem polymerního řetězce. Podmínkou je, že se řetězec nesmí protínat. Pokud články již nijak neinteragují a neuvažujeme rozvětvené řetězce, je model ekvivalentní tzv. náhodné procházce bez protínání (random self-avoiding walk).

Pamatujte

Nejnámějším mřížkovým systémem je Isingův model. Ten je možno interpretovat jako model feromagnetu, kde atomy s magnetickým momentem (spinem) nabývají jen dvou orientací. Sousedící spiny jsou rády orientovány stejným směrem (záporná energie). Tímto modelem lze kvalitativně popsat i rovnováhu kondenzovaná fáze-pára nebo binární slitinu.

Kapitola 5

Molekulová dynamika

V metodě molekulové dynamiky (MD) sledujeme vývoj systému složeného z atomů (molekul) v „reálném“ čase. Podle typu modelu můžeme rozlišit různé metody

- Tuhé koule a další modely s nespojitým potenciálem. Tyto částice se pohybují prostorem rovnoměrně přímočaře, dokud se nesrazí. V okamžiku nárazu změni směr (podle zákonů pružného rázu: celková energie i hybnost se nemění). Algoritmus takové simulace je řízen **událostmi**. Vytvoříme si tabulku všech možných srážek koulí, případně dalších možných událostí (měření v rovnoměrných časových intervalech ap.). Vybereme událost, ke které dojde nejdříve a provedeme ji; zpravidla je pak nutné přepočítat některé další události (molekuly změnilly směr).
- Klasická molekulová dynamika se spojitým potenciálem. Těmito metodami se budeme v dalším textu zabývat podrobněji.
- Dynamika s náhodnými silami. Některé stupně volnosti (rozpouštědlo, nahrazení větší skupiny atomů jedním „coarse-grained“ atomem) nahradíme Gaussovsky náhodnými „šťouchanci“. Systém jinak simulujeme stejně jako v klasické MD. Aby šťouchance systém nezahřivaly, přidáváme tření (molekuly se rovnoměrně zpomalují); uděláme-li to správně, dostaneme systém při zadané teplotě T (Langevinův termostat). Postup se též nazývá **Brownovská dynamika**. Ztrácíme tím ale zcela hydrodynamické chování (proudění kapaliny; např. nelze stanovit viskozitu) a nezačchová se hybnost.

Složitější varianta zvaná disipativní částicová dynamika šťouchá náhodně symetricky

vždy do páru částic. Zachovává se tak hybnost a lze studovat i hydrodynamické jevy. Tyto metody jsou vhodné pro velmi velké systémy, kdy si nemůžeme dovolit atomární rozlišení.

- Metoda dráhového integrálu (path integral) umožňuje správně popsat kvantové chování jader. Např. jsou správně popsány nulové kmity lehkých atomů (vodíku). Původní systém je však stále popsán potenciální energií (silovým polem) na Bornově–Oppenheimerově úrovni. Časová náročnost značně stoupá.
- Kvantové simulace typu Car–Parrinello (a odvozené) nepotřebují meziatomový potenciál, protože integrují v čase vývoj vlnové funkce. I přes množství aproximací jsou velmi časově náročné.

5.1 Klasická molekulová dynamika

Uvažujme atomární systém popsáný vektory poloh atomů $\vec{r}_i$, $i = 1, \dots, N$; těchto $3N$ čísel zapíšeme úsporně jako $\vec{r}^N$. Interakce jsou popsány mezimolekulovým potenciálem neboli silovým polem, $U(\vec{r}^N)$.

Abychom mohli studovat vývoj systému, potřebujeme síly. Ty jsou dány gradientem potenciálu

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad i = 1, \dots, N \quad (5.1)$$

To je celkem N vektorů, tj. celkem $3N$ čísel.

Poznámka. Párové síly jsou dány součtem párových příspěvků přes všechny dvojice molekul:

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij})$$

Síla na částici i je pak

$$\vec{f}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{f}_{ji} \equiv - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{du(r_{ji})}{dr_{ji}} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}}$$

kde používáme značení $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i = -\vec{r}_{ji}$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$. Síla na atom i je tedy rovna součtu párových sil ode všech ostatních atomů. Zároveň platí $\vec{f}_{ji} = -\vec{f}_{ij}$ (Newtonův zákon akce a reakce).

Podle druhého Newtonova zákona se částice, na kterou působí síla $\vec{f}_i$, se pohybuje se zrychlením

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \equiv \ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i}, \quad i = 1, \dots, N$$

Abychom tuto soustavu obyčejných diferenciálních rovnic druhého řádu mohli řešit, potřebujeme znát počáteční podmínky. To jsou polohy $\vec{r}_i(0)$ a rychlosti $\dot{\vec{r}}_i(0)$ v počátečním čase (bez újmy na obecnosti pokládáme $t = 0$).

V metodě molekulové dynamiky pro spojitě potenciály řešíme tuto rovnici metodou konečných diferencí. Výsledkem je tzv. trajektorie, tj. posloupnost konfigurací $\vec{r}_i(t)$ a rychlostí $\dot{\vec{r}}_i(t)$ pro diskrétní časy $t = kh$, kde k je celé číslo a h integrační krok (proměnný krok nebudeme uvažovat).

Numerické matematika vyvinula celou řadu integračních metod:

- Rungeovy–Kuttovy metody umožňují změnu integračního kroku a jsou vyššího řádu, tj. velmi přesné. Nejsou však časově reverzibilní (viz dále) a potřebují několik výpočtů pravé strany (tj. sil) na integrační krok, takže nejsou efektivní. Prakticky se pro MD nepoužívají.
- Metody typu prediktor–korektor vycházejí ze znalosti trajektorie v několika předchozích časech (historie). Z této historie predikují následující hodnotu, která je upřesněna korekcí, jež je již založena na výpočtu pravé strany. V MD se někdy používá varianta zvaná Gearova metoda.
- Symplektické metody jsou nejen časově reverzibilní, ale pro dynamické systémy zajišťují, že celková energie¹ je aproximována s určitou chybou, která v čase neroste a

¹Klasická mechanika zavádí tzv. Hamiltonův formalismus, ve kterém je systém popsán polohami $\vec{r}^N$ a (sdruženými) hybnostmi $\vec{p}^N$ a vyvíjí se podle tzv. Hamiltonových rovnic, které jsou ekvivalentní Newtono-

kterou lze zkrácením integračního kroku zmenšit. Takové chování je pro MD ideální. Nejjednodušší i nejčastěji používanou symplektickou metodou je Verletova metoda (a ekvivalentní varianty).

5.1.1 Verletova metoda

Z Taylorova rozvoje vyplývá následující vzorec pro výpočet druhé derivace

$$\ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t-h) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t+h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2)$$

Symbol $\mathcal{O}(h^2)$ znamená, že chyba je řádově h^2 . Po reorganizaci a zanedbání chyby máme

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2 \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i} \quad (5.2)$$

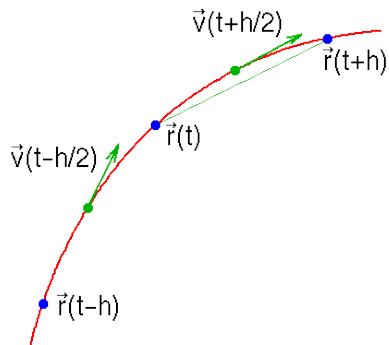
To je již návod pro výpočet poloh částic v čase $t+h$, známe-li jejich polohy v časech t a $t-h$ a síly v čase t . Není to však řešení počáteční úlohy, jak jsme si stanovili výše. Pokud známe v čase $t=0$ polohy a rychlosti, musíme si ještě dopočítat odpovídající polohu v čase $t=-h$, např. Taylorovým rozvojem

$$\vec{r}_i(-h) = \vec{r}_i(0) - h\dot{\vec{r}}_i(0) + \frac{h^2}{2} \frac{\vec{f}_i(0)}{m_i} + \mathcal{O}(h^3)$$

nebo s menší přesností bez členu se silami. Ze znalosti poloh v časech $t=0$ a $t=-h$ pak vypočteme polohy v čase $t=h$, pak $t=2h$, atd.

Ve vzorci však bohužel nevystupují rychlosti, které potřebujeme např. pro výpočet kinetické energie a potažmo teploty. Můžeme si je (po provedení Verletova kroku) dopočítat

vým pohybovým rovnicím. Podle těchto rovnic se zachovává objem elementu fázového prostoru $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$. Symplektické metody aproximují toto zachování s určitou omezenou chybou, která v čase neroste.



Obrázek 5.1: Metoda leap-frog

takto

$$\dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+h) - \vec{r}_i(t-h)}{2h}$$

Existují však i jiné možnosti.

Poznámka.

Verletovu metodu často uvidíte v některém jiném ekvivalentním tvaru. Trajektorie je tožná, někdy jsou však mírně (tj. až na chybu $\mathcal{O}(h^2)$) odlišné rychlosti. Nejnazornější je tzv. metoda **leap-frog**. Protože rychlost je dráha (tj. změna polohy) za jednotku času (totiž h), můžeme pro průměrnou rychlost v intervalu $(t, t+h)$ napsat

$$\vec{v}_{(t,t+h)} = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t)}{h}$$

Pokud se tato rychlost nemění příliš prudce, je přibližně rovna rychlosti v polovině tohoto intervalu,

$$\vec{v}(t+h/2) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t)}{h}$$

Podobně zrychlení je změna rychlosti za jednotku času, tedy

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{v}(t+h/2) - \vec{v}(t-h/2)}{h}$$

což je ovšem rovno $\vec{f}/m$. Algoritmus jednoho kroku metody leap-frog je proto dán aplikací dvou dosazení

$$\begin{aligned}\vec{v}(t + h/2) &= \vec{v}(t - h/2) + h \frac{\vec{f}}{m} \\ \vec{r}(t + h) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t + h/2)h\end{aligned}$$

Rychlosti zde známe v polovičních časech. Rychlost v čase t dostaneme např. jako průměr

$$\dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\vec{v}(t + h/2) + \vec{v}(t - h/2)}{2}$$

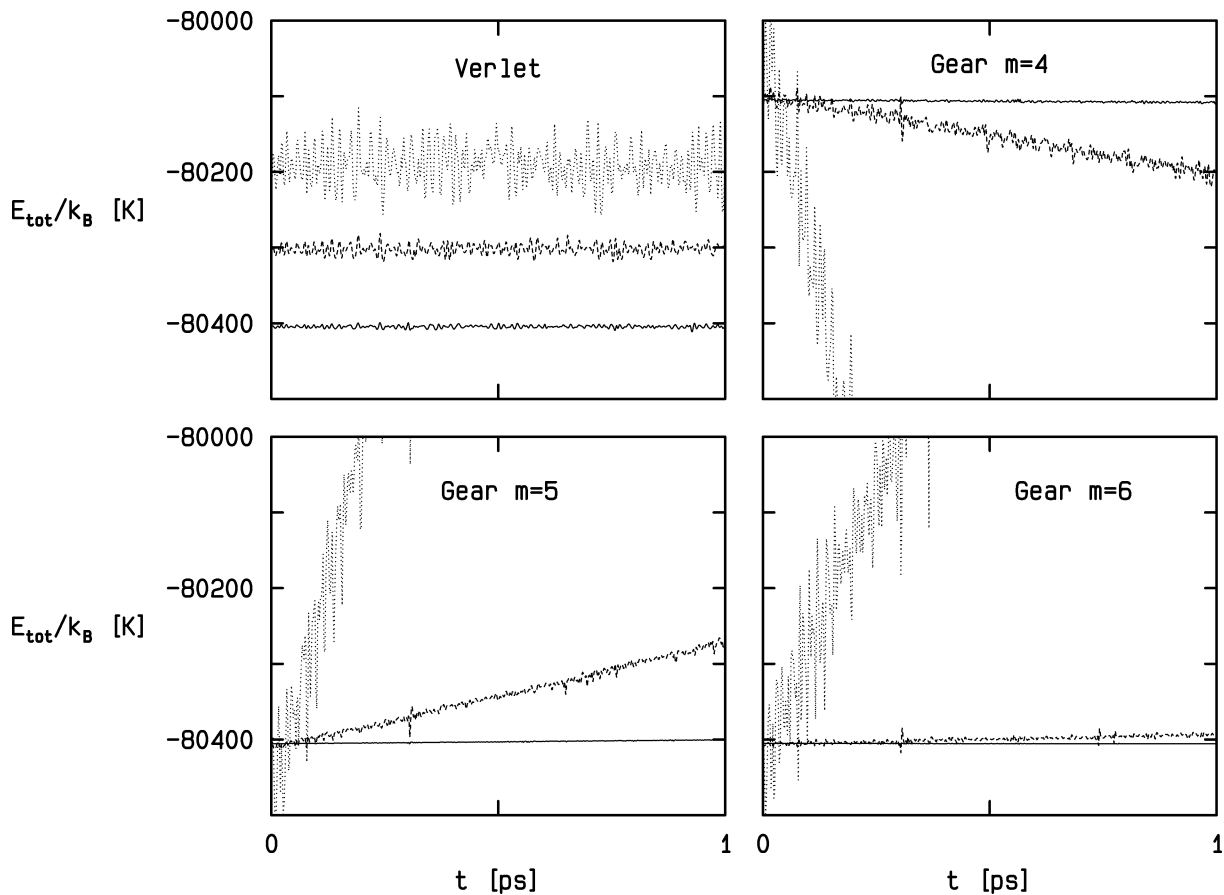
z čehož lze snadno odvodit ekvivalenci s Verletovou metodou. 

Rovnice (5.2) se nezmění, jestliže zaměníme $t \rightarrow -t$ a $h \rightarrow -h$. Verletova metoda je tedy **časově reverzibilní**. To mj. znamená, že celková energie nemá žádný trend (drift), tj. systematicky neroste ani neklesá. To neznamená, že je celková energie úplně přesně konstantní (jak by měla správně být): náhodně kolísá s přesností danou výrazem $\mathcal{O}(h^2)$, který jsme při odvození zanedbali². Pokud aplikujeme Verletovu metodu na oběh planety okolo Slunce, bude obíhat v podstatě správně po elipse, jejíž parametry se nemění (energie je konstantní), ale tato elipsa se bude poněkud stáčet, což neodpovídá realitě. Blíže chemickým aplikacím je integrace harmonického oscilátoru. Energie je opět pěkně konstantní, ale frekvence se od přesné poněkud liší. V reálných simulacích nám mírná změna frekvence nevadí, ale změna energie by nám vadila. Proto je Verletova metoda (a její klony) tak populární.

Nevýhodou Verletovy metody je, že rychlost v čase t známe až po provedení kroku. Nemůžeme proto (bez dalších úprav) integrovat rovnice s pravou stranou obsahující rychlosti; tohoto tvaru jsou např. rovnice popisující rotaci tuhého tělesa či Noséúv–Hooverův termostat.

Existují symplektické metody vyššího řádu. Větší význam má však jiná kategorie metod na podobném principu: metody několikanásobného kroku (*multiple timestep methods*).

²Jak jsme se již zmínili, je to dokonce ještě lepší, chyba je omezená, protože metoda je symplektická



Obrázek 5.2: Vývoj celkové energie v závislosti na metodě integrace a délce kroku $h = 0.005$ ps (—), $h = 0.01$ ps (---) a $h = 0.02$ ps (.....; některé křivky jsou pro přehlednost posunuty o vhodný násobek 100 K. Výsledky simulace 216 atomů Lennard-Jonesova modelu argonu při teplotě přibližně 150 K a hustotě 1344 kg m^{-3} .

Pokud je část silového pole odpovědná za rychlé pohyby (např. vibrace vazeb) rychlá i k výpočtu, integrujeme tyto rychlé pohyby s krátkým integračním krokem. Jednou za několik rychlých kroků spočteme všechny síly (i ty, které se mění pomalu, ale jejichž výpočet je náročnější) a provedeme „superkrok“.

5.1.2 Gearovy metody

Tyto metody vycházejí ze znalosti historie v několika předchozích časech, $\vec{r}(t)^N$, $\vec{r}(t-h)^N$, $\vec{r}(t-2h)^N$, ... Na základě těchto hodnot predikujeme pomocí polynomu³ hodnotu $\vec{r}_p(t+h)^N$.

Hodnoty $\vec{r}(t)^N$, $\vec{r}(t-h)^N$, $\vec{r}(t-2h)^N$ jsou obecně nepřesné a chyby se po provedení predikce propagují do dalších kroků; pokud bychom jenom predikovali a nepoužili vůbec pravou stranu (síly), chyby by exponenciálně rychle rostly. Stejně jako jsme predikovali $\vec{r}(t+h)^N$, můžeme predikovat i druhou derivaci $\ddot{\vec{r}}_p(t+h)^N$. Tu ovšem můžeme nezávisle vypočítat ze sil, které spočteme v predikovaných polohách: $\ddot{\vec{r}}(t+h)^N = f(\vec{r}_p(t+h)^N)/m$. Tušíme, že toto vypočtené zrychlení bude asi lepší. Chyba, které bychom se dopustili, kdybychom zrychlení nevypočetli, je rovna rozdílu $E = \ddot{\vec{r}}(t+h)^N - \ddot{\vec{r}}_p(t+h)^N$. Trik vedoucí k fungující integrační metodě je dán tím, že chybu E (jiné kritérium nepřesnosti kroku nemáme!) ponásobíme určitými koeficienty (naleznete je ve speciální literatuře) a přičteme k historii tak, abychom dostali „správné“ zrychlení (to je krok zvaný korektor). To lze udělat mnoha způsoby. Volíme takový způsob, aby chyby, které se i po korekci propagují z kroku do kroku, nerostly, ale naopak po několika krocích vymřely.

Metoda využívající pouze tři body historie je „náhodou“ ekvivalentní Verletově metodě. Metody vyššího řádu jsou přesnější (např. při integraci pohybu planety nedávají takový posun perihelia, frekvence harmonického oscilátoru je přesnější), bohužel však nejsou časově reverzibilní, a proto celková energie buď systematicky klesá nebo roste.

³Zpravidla se používá jiné, avšak zcela ekvivalentní vyjádření – místo historie známe kromě $\vec{r}(t)^N$ ještě derivace $\dot{\vec{r}}(t)^N$, $\ddot{\vec{r}}(t)^N$, atd.; Taylorův rozvoj v bodech t , $t-h$, ... je právě výše uvedená historie.

Výhodou metody je však, že ji lze bez problému použít i pro pravou stranu používající rychlosti.

5.2 Volba integrátoru a integrační krok

Obecně lze vzhledem k jednoduchosti a dobrému zachování energie doporučit Verletovu metodu. Pokud nevadí drift energie (např. proto, že stejně používáme termostat) a naopak máme složitější systém s pravou stranou obsahující rychlosti, lze volit Gearovu integraci.

V obou případech je nutno zvolit vhodný integrační krok. Příliš krátký krok je neefektivní – nejpomalejší část simulace, výpočet sil, se provádí zbytečně často. Příliš dlouhý krok vede k velkým chybám, které mohou vést i ke krachu simulace (dojde k překryvu částic, síla vzroste nad únosnou mez a v příštím kroku se částice posune opět do oblasti překryvu nebo někam do velké vzdálenosti). Verletova metoda je přitom mnohem odolnější. Základním kritériem vhodné délky kroku je přitom právě přesnost zachování celkové energie. Čím lehčí atom, tím se pohybuje rychleji a tím musí být krok kratší. Pro systémy obsahující vodíky za běžných podmínek se volí krok okolo 1 fs; někdy používané 2 fs již vedou k chybě přes kelvin v teplotě počítané z různých subsystémů (např. translace a rotace). Pro modely bez vodíků (např. kapalný argon) stačí několiknásobek. Pokud se nezajímáme o kinetické vlastnosti a stačí nám střední hodnoty v rovnováze, můžeme změnit hmotnosti atomů v rámci molekuly, např. udělat vodík těžší, pak totiž se bude pohybovat pomaleji a můžeme si dovolit o něco delší časový krok; abychom nezměnili hustotu, je vhodné redistribuovat hmotnosti tak, že se celková hmotnost molekuly nezmění. Tímto trikem může ovšem dojít ke změně relaxačních časů a ke zpomalení konvergence, zkušenost však ukazuje, že obvykle nějakou rychlost získáme.

5.3 Teplota

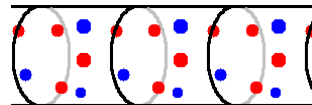
Výše uvedená simulace dává mikrokanoický soubor s konstantní celkovou energií. (Kromě toho se mohou zachovávat i další integrály pohybu, např. hybnost.) Teplotu stanovíme z kinetické energie pomocí ekvipartičního principu

$$T_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{1}{2}k_B f} \quad (5.3)$$

kde f je počet stupňů volnosti. Ten je roven $3N$ minus počet zachovávajících se veličin (např. pro kapalinu v periodických okrajových podmínkách je $f = 3N - 4$: odčítáme 1 za zachování energie a 3 za zachování hybnosti; moment hybnosti se v periodických okrajových podmínkách nezachovává).

Teplota T_{kin} fluktuuje v průběhu simulace. Čím větší systém, tím jsou fluktuace menší (typická velikost odchylky od průměru je úměrná $N^{-1/2}$). Teplotu pak spočteme jako časovou střední hodnotu.

Příklad. Kolik integrálů pohybu (stupňů volnosti) se zachovává při simulaci tekutiny v nekonečně dlouhém válcovém póru, je-li systém periodický ve směru osy válce?



Řešení. Systém je translačně invariantní ve směru osy válce, bude se tedy zachovávat hybnost (v simulaci ji nastavíme na 0). Dále je systém rotačně invariantní kolem téže osy, bude se tedy zachovávat moment hybnosti okolo této osy (v simulaci ho nastavíme na 0). Dále se zachovává celková energie. Pro výpočet teploty použijeme $f = 3N - 3$. ■

5.4 Molekulová dynamika za konstantní teploty

Simulace za konstantní energie (mikrokanoické) jsou nepraktické. Abychom měli systém za konstantní teploty T , musíme přidat **termostat**. Metody můžeme rozdělit na ty, které

dávají skutečný kanonický soubor, a metody přibližné. Pro přesné kanonické metody platí, že pravděpodobnost nalezení konfigurace s celkovou energií E_{tot} je úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-E_{\text{tot}}/k_{\text{B}}T)$. Z toho mj. plyne, jak fluktuuje skutečná (kinetická) teplota okolo teploty termostatu T ⁴. Přibližné metody dávají sice v průměru správnou teplotu, $\langle T_{\text{kin}} \rangle = T$, ale fluktuace jsou jiné.

5.4.1 Berendsenova metoda

Nejznámější přibližnou metodou je metoda přeskálování rychlostí. Protože kinetická teplota je úměrná součtu kvadrátů rychlostí, můžeme po dokončení kroku znásobit všechny rychlosti faktorem $(T/T_{\text{kin}})^{1/2}$, tj.

$$\vec{v}_{i,\text{new}} = \vec{v}_i (T/T_{\text{kin}})^{1/2}$$

Kinetická teplota spočtená po znásobení je rovna T . Při dalším vývoji by se ovšem opět odchýlila, a tak je je nutno násobit po každém kroku. To však (zvláště pro malé systémy) narušuje pohybové rovnice. Proto se provede podobný krok správným směrem – je-li skutečná teplota příliš vysoká, rychlosti se sníží, ale jen o trochu

$$\vec{v}_{i,\text{new}} = \vec{v}_i (T/T_{\text{kin}})^q, \quad q < 1/2$$

Po mnoha těchto krocích teplota začne fluktuovat okolo nastavené. Metodu lze přepsat⁵ do diferenciálního tvaru, který se nazývá Berendsenova metoda

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i} - \frac{q}{h} \frac{T_{\text{kin}} - T}{T} \quad (5.4)$$

Člen s q/h je vlastně tření. Je-li teplota příliš vysoká, částice brzdí, a naopak.

⁴Z těchto fluktuací lze např. spočítat tepelnou kapacitu systému.

⁵Spočtete rozdíl $\vec{v}_{i,\text{new}} - \vec{v}_i$ během jednoho kroku h , vyjádřete ho pomocí $\Delta T = T_{\text{kin}} - T$ a předpokládejte, že $\Delta T \ll T$.

Berendsenova metoda je schopna rychle ochladit nerovnovážný systém, trpí však jedním neduhem. Budeme-li simulovat klastr (malou kapku) ve vakuu (bez toho, abychom uměle drželi moment hybnosti na nule), dostaneme časem nikoliv kapku dané teploty, ale rychle rotující krystalek o nulové teplotě (flying icecube) – kinetická energie sice formálně odpovídá dané teplotě, ale je schovaná jen v jednom pohybu. V periodických okrajových podmínkách je tento artefakt méně významný, ale stejně se doporučuje udržovat q co nejmenší.

Poznámka. Člen q/h lze také zapsat jako $1/(2\tau)$, kde τ je typický korelační čas. Berendsenův termostat se chová jako reálný termostat, kterému také trvá nějakou dobu, než se teplota zkumavky ustálí. Abychom vztah pro τ odvodili, zanedbejme síly v (5.4), znásobme (5.4) výrazem $m_i \dot{\vec{r}}_i$ a sečteme přes všech N částic. Dostaneme

$$\frac{1}{2} \dot{T}_{\text{kin}} = -\frac{q}{h} \frac{T_{\text{kin}} - T}{T} T_{\text{kin}}$$

Po převodu na ΔT

$$\frac{1}{2} \Delta \dot{T} = -\frac{q}{h} \frac{\Delta T}{T} T_{\text{kin}} \approx -\frac{q}{h} \Delta T$$

ježto $T \approx T_{\text{kin}}$. Řešení je $\Delta T = \exp(-t/\tau)$, $\tau = h/(2q)$, tj. teplota T_{kin} se přibližuje nastavené T exponenciálně s časovou konstantou (korelačním časem) τ . Vzhledem k zanedbání sil platí toto jen pro ideální plyn, v reálném systému je to však stále dobrá řádová aproximace (platí tím hůř, čím víc se liší tepelná kapacita od ideální).

5.4.2 Andersenova metoda

Přesný kanonický soubor dávají metody založené na přiřazení rychlosti z Maxwellova–Boltzmannova rozdělení rychlostí. V Andersenově metodě si (občas) zvolíme náhodně částici, o její původní rychlost se nezajímáme a vybereme novou rychlost z Maxwellova–Boltzmannova rozdělení,

$$\pi(\dot{x}_i) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\dot{x}_i^2}{2\sigma^2}\right), \quad \sigma^2 = \langle \dot{x}_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_i}$$

Tabulka 5.1: Srovnání termostatů

Nosé–Hoover

⊕ kanonický	⊖ oscilace, decoupling
⊕ velmi kvalitní	(nutno pečlivě nastavit τ)
⊕ vhodný i pro malé systémy	⊖ horší pro start
(po rozšíření na N-H řetězec)	⊖ pohybové rovnice s rychlostí

Berendsen

⊕ jednoduchý	⊖ flying icecube
⊕ exponenciální relaxace	⊖ nekanonický
(tj. vhodný i pro start)	⊖ velmi špatný pro malé systémy

Andersen, Maxwell–Boltzmann, Langevin

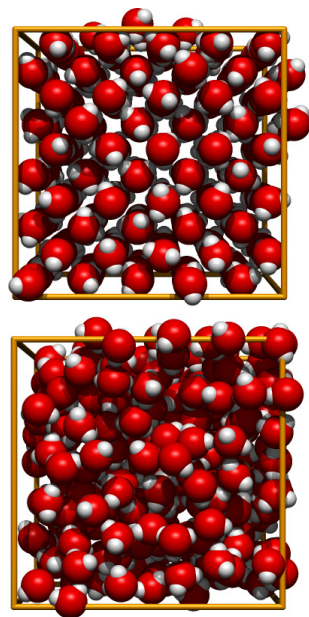
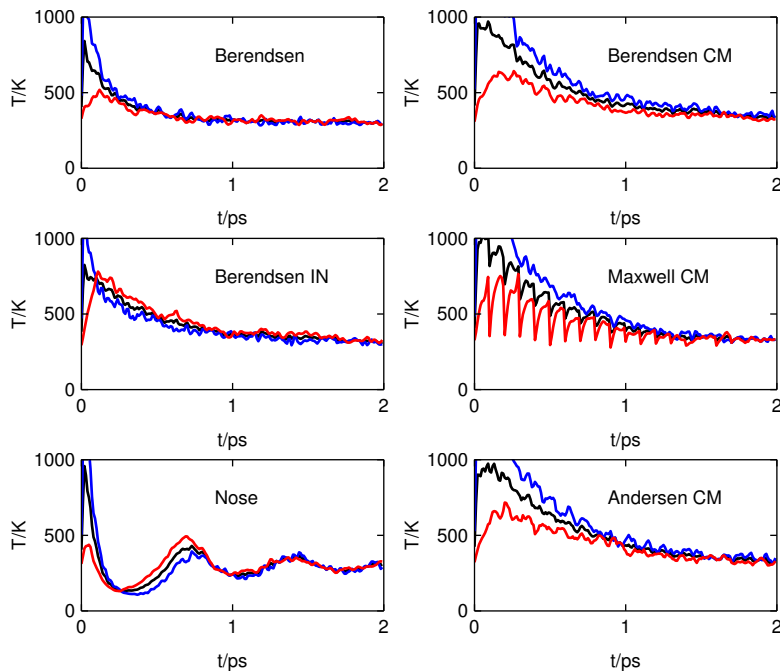
⊕ kanonický	⊖ ztracena kinetika
⊕ exponenciální relaxace	⊖ problémy u dynamiky s vazbami

To lze interpretovat, jako kdyby se dotčená částice vykoukala v termostatu; v pravděpodobnostním smyslu má teplotu termostatu. Můžeme také toto přiřadit nové rychlosti jednou za čas pro všechny částice najednou (Maxwellova metoda).

I když tato metoda dává správný kanonický soubor a vzorkuje i hybnost (tedy $f = 3N$ bez ohledu na okrajové podmínky), má jednu vadu – nezachovává kinetiku. Veličiny jako difuzivita nebo viskozita nelze takto počítat. Také při výpočtu počtu stupňů volnosti si musíme uvědomit, že integrály pohybu se nezachovávají.

Variantou s malými „štouchanci“ je již zmíněný Langevinův termostat.

Všechny tyto metody relaxují k nastavené teplotě exponenciálně – jako reálný termostat.



Obrázek 5.3: Srovnání termostatů na příkladu simulace SPC/E vody startované z „kubického krystalu“ (viz vpravo). CM znamená, že se termostatují jen translace (pohyb těžiště), IN znamená, že se termostatují jen rotace. — celková kinetická teplota, — jen z rychlosti těžiště, — jen z rotací

5.4.3 Nosé–Hoover

Často používaný kanonický termostat, který zároveň nemění kinetické vlastnosti. Hlavní myšlenkou je přidání další dynamické proměnné (stupně volnosti) s k pohybovým rovnicím. Tato proměnná má rovněž „rychlost“ $\dot{s}$, a proto i kinetickou energii $\frac{M_s}{2} \dot{s}^2$ i potenciální energii, která se rovná $-fk_B T \ln s$ (T je teplota a f počet stupňů volnosti). Pohybové rov-

nice vyjádřené (z důvodů, které zde nelze vysvětlit) pomocí logaritmu $\xi = \ln s$ jsou

$$\begin{aligned}\ddot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{f}_i}{m_i} - \dot{\vec{r}}_i \dot{\xi} \\ \ddot{\xi} &= \left(\frac{T_{\text{kin}}}{T} - 1 \right) \tau^{-2}\end{aligned}$$

kde τ je časová konstanta termostatu je

$$\tau = \sqrt{\frac{M_s}{fk_{\text{B}}T}}$$

Celková energie tohoto rozšířeného systému se zachovává, nás však ve výsledku proměnná s (resp. ξ) nezajímá, a proto vlastně sledujeme střední hodnotu přes všechny hodnoty proměnné s . Lze ukázat, že (pro ergodický systém) vznikne kanonický soubor, přičemž správně kanonicky jsou i veličiny obsahující rychlosti.

Rozdíl oproti ostatním metodám je, že (po zjednodušení) je výsledná rovnice druhého řádu (jako harmonický oscilátor). Proto při startu z velmi nerovnovážné konfigurace dochází k oscilacím a teplota nerelaxuje dost rychle k nastavené. To, jak metoda pracuje, je citlivé na stanovení parametru (času oscilace) τ . Je-li příliš dlouhý, neinteraguje pomocná proměnná s (ξ) se zbytkem systému, a oscilace se dlouho drží. Výhodnější je mít τ co nejkratší, ale tak, abychom nemuseli zkracovat integrační krok.

Existuje i kanonická varianta Berendsenova termostatu.

5.5 Dynamika s vazbami

Pokud při integraci pohybových rovnic požadujeme, aby se zachovávaly nějaké veličiny (např. vzdálenosti atomů, tj. délky chemických vazeb), mluvíme o dynamice s vazbami (*constraint dynamics*). Případ, kdy fixujeme délky vazeb, je asi nejčastější. Alternativou

jsou vazby popsané (nejčastěji) harmonickým potenciálem. Důvodem k fixování vazeb je několik:

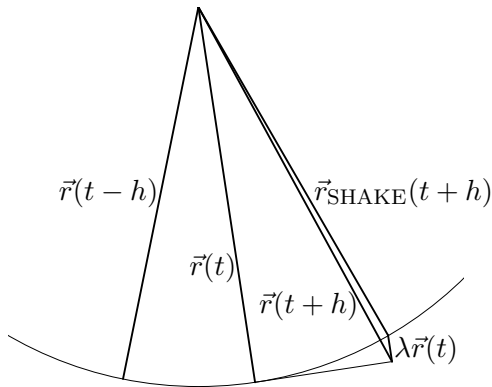
- Vazby vibrují rychle, potřebovali bychom tedy příliš krátký integrační krok. (Tento problém lze nicméně řešit metodami několikanásobného kroku.)
- Vazby vibrují rychle, a proto je přenos energie mezi vibračními a ostatními stupni volnosti pomalý. (Lze napravit např. Andersonovým termostatem, tím však ztrácíme časový vývoj.)
- Rychle vibrující jsou v realitě kvantovány (a často jsou v nulovém bodu), takže integrace klasickou mechanikou stejně nemá smysl.

Představme si, že máme klasický systém s vibrujícími vazbami a vazebnými úhly a že zvyšujeme tuhost harmonických potenciálů (pružin). Tím dochází jednak k zvyšování frekvencí, jednak k zmenšování amplitudy vibrací. Avšak limita pro nekonečně velké tuhosti není rovna systému s pevnými vazbami! Uvažujme například řetězec C–C–C–C (united-atom model butanu) s tím, že torzní potenciál je nulový. Potom (v limitě nekonečně velké tuhosti) je rozdělení diedrických úhlů uniformní, molekulu najdeme se stejnou pravděpodobností v konformaci syn i anti. Nikoli však, pokud zafixujeme jak vazby, tak úhly, zde je větší pravděpodobnost syn konformace. Hlavní potíž je zde s fixováním úhlů; dá se ukázat, že u většiny chemických systémů dává fixace vazeb (s ohebnými úhly) výsledky málo odlišné od limity pro nekonečné tuhosti. Ostatně, fixovat úhly není dobré z fyzikálních důvodů, molekula je pak nerealisticky rigidní; výjimkou jsou tuhé molekuly např. vody (fixací obou vazeb i úhlu dostaneme tuhé těleso).

5.5.1 SHAKE

Nejběžnější metodou pro integraci pohybových rovnic s vazbami je algoritmus SHAKE. Je založen na Verletově integraci. Probereme si ho nejprve na příkladu matematického kyvadla délce l (hmotný bod na neroztažitelné niti), viz obr. 5.4.

Představme si, že použijeme rovnici (5.2) pro jeden krok integrace bez ohledu na přítomnost vazeb, ale s tím, že v předchozích krocích byly vazby splněny; toto označíme



Obrázek 5.4: Algoritmus SHAKE pro matematické kyvadlo

indexem verlet . V čase $t+h$ vazby splněny nebudou. Splněny by byly, kdybychom od vnější síly $\vec{f}$ působící na závaží odečetli odstředivou sílu. Pak bychom mohli vlákno přestříhnout, protože síla působící podél vlákna by byla přesně nahrazena odstředivou silou:

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}_{\text{Verlet}}(t+h) - \frac{h^2}{m} \vec{f}_c(t) \equiv 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + h^2 \frac{\vec{f}(t) - \vec{f}_c(t)}{m} \quad (5.5)$$

Fiktivní sílu $\vec{f}_c(t)$ neznáme, známe však její směr, který je rovnoběžný s vlákem, tj. $\vec{r}(t)$, což zapíšeme takto:

$$\frac{h^2 \vec{f}_c(t)}{m} = \lambda \vec{r}(t) \quad (5.6)$$

kde λ je neznámé. Spočteme ho z podmínky, že v čase $t+h$ budou mít vazby správné délky. Pro naše kyvadlo tedy

$$|\vec{r}(t+h)| = |\vec{r}(t)| = l \quad (5.7)$$

z čehož po umocnění na druhou vypočteme, zanedbávající členy vyššího řádu,

$$\lambda = \frac{|\vec{r}_{\text{Verlet}}(t+h)|^2 - |\vec{r}(t)|^2}{2\vec{r}_{\text{Verlet}}(t+h) \cdot \vec{r}(t)} \quad (5.8)$$

Pro dva atomy i a j spojené vazbou modifikujeme výše uvedené vzorce tak, aby odstředivé síly působící na oba atomy měly stejnou velikost a opačná znaménka, tedy opravný vektor $\lambda\vec{r}(t)$ se rozdělí v inverzním poměru hmotností:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_{\text{Verlet},i}(t+h) + \lambda \frac{1/m_i}{1/m_i + 1/m_j} \vec{r}_{ij}, \quad (5.9)$$

$$\vec{r}_j(t+h) = \vec{r}_{\text{Verlet},j}(t+h) - \lambda \frac{1/m_j}{1/m_i + 1/m_j} \vec{r}_{ij}, \quad (5.10)$$

kde

$$\lambda = \frac{|\vec{r}_{\text{Verlet},ij}(t+h)|^2 - |\vec{r}_{ij}(t)|^2}{2\vec{r}_{\text{Verlet},ij}(t+h) \cdot \vec{r}_{ij}(t)} \quad (5.11)$$

a $\vec{r}_{\text{Verlet},i}$ je dáno vzorcem (5.2).

Výše uvedený postup zachovává těžiště i hybnost soustavy atomů, což je podstatné pro bezproblémovou aplikaci na složité molekuly. Pro ně totiž postupujeme iteračně. Procházíme všemi vazbami v cyklu a aplikujeme výše uvedenou korekci. Jelikož vazby jsou obecně spojené, korigováním jedné vazby můžeme způsobit chybu vazbě jiné. Postup proto opakujeme tak dlouho, až bude chyba všech vazeb menší než nějaká předem daná přesnost; proto také nevadilo, že jsme v (5.8) zanedbali členy vyššího řádu (stejně můžeme nahradit jmenovatel (5.8) třeba $|\vec{r}(t)|^2 = l^2$).

Poznámka. Podobně jako v lineárních iteračních metodách můžeme konvergenci urychlit zavedením relaxace: λ vypočtené pomocí (5.8) znásobíme jistým číslem q . Ukazuje se, že vhodná hodnota je asi $q = 1.3$, což souvisí s typickou velikostí vazebných úhlů.

Algoritmus SHAKE můžeme použít i pro MD rigidních molekul; pro osově symetrické molekuly stačí jedna vazba, pro nesymetrické jsou nutny tři do trojúhelníka. Je nevhodné (ale při dostatečné pečlivosti ne nemožné) mít úlohu přeuročenu zavedením více vazeb, pro simulaci methanu je tedy vhodné zvolit např. čtyři vodíky jako referenční a polohu uhlíku z nich počítat a rovněž přepočítat síly podle zákonů platných pro tuhá tělesa.

Algoritmus SHAKE je založen na Verletově metodě a má proto jednu podstatnou výhodu: je časově reverzibilní s přesností, kterou dosáhneme při iteracích pro délky vazeb.

Pamatujte

Molekulová dynamika je založena na integraci Newtonových pohybových rovnic. Nejběžnější metodou integrace je Verletova metoda a její varianty, např. leap-frog. Tato metoda je časově reverzibilní, z čehož vyplývá dobré zachování celkové energie. Dostanu tedy mikrokanonický soubor a teplotu stanovím z kinetické energie.

Chci-li simulovat za konstantní teploty, musím přidat termostat. Mezi běžné termostaty patří Berensenův založený na přeškálování všech rychlostí, Noséův-Hooverův používající dodatečný stupeň volnosti, a stochastické termostaty založené na náhodných silách.

Nahrazení vibrujících vazeb vazbami pevné délky mi umožní prodloužit integrační krok a zlepšit konvergenci. Systém s vazbami není limitou vibrujícího systému pro nekonečné silové konstanty oscilátorů, bývá to však dobrá aproximace. K integraci pohybových rovnic slouží např. algoritmus SHAKE integrovaný do Verletovy metody.

Kapitola 6

Monte Carlo

Smyslem počítačových simulací je generovat konfigurace systému mnoha částic a tyto konfigurace pak použít ke stanovení různých termodynamických či strukturních veličin, což obvykle představuje výpočet nějaké střední hodnoty. Metoda MC generuje konfigurace právě s ohledem na efektivní výpočet středních hodnot. Název metody pak pochází z toho, že na rozdíl od deterministické MD používá generátor náhodných čísel, tj. počítačový kód, který produkuje náhodná čísla s danými statistickými vlastnostmi.

6.1 Monte Carlo integrace

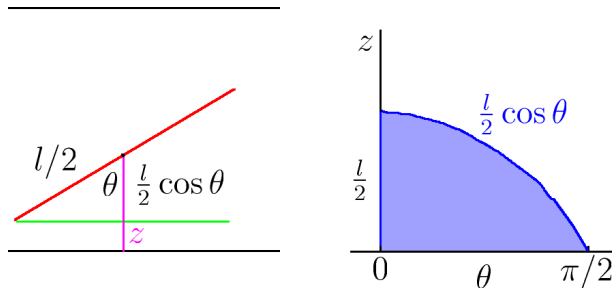
Často potřebujeme spočítat mnohodimenzionální integrál. Můžeme využít metodu „náhodné střelení“, též známou jako naivní Monte Carlo.

Poznámka. Nepočítačovým příkladem Monte Carlo integrace je Buffonova jehla. Mějme linkovaný papír s linkami vzdálenými d . Pravděpodobnost, že náhodně hozená jehla délky l , $l \leq d$, protne linku, je $2l/\pi d$.

Tento vzorec odvodíme následovně. Podle obr. 6.1 je pravděpodobnost protnutí rovna poměru obsahu modré oblasti k celkové ploše oblasti $(d/2) \times (\pi/2)$,

$$\pi = \frac{1}{d/2} \int_0^{d/2} dz \frac{1}{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \left(z < \frac{l}{2} \cos \theta \right) d\theta = \frac{1}{d/2} \frac{1}{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{l}{2} \cos \theta d\theta = \frac{2l}{\pi d}$$

kde výraz $(a < b)$ dává 1, pokud nerovnost platí, jinak 0. Nechť házíme n_{celkem} krát a z toho



Obrázek 6.1: K výpočtu pravděpodobnosti protnutí linky náhodně hrozenou jehlou. Poloha jehly je popsána vzdáleností od linky z a úhlem θ , k protnutí dojde v oblasti parametrů vyznačené na obrázku vpravo

jehla protne linku n_{protne} krát. Číslo π vypočteme podle vzorce

$$\pi \approx \frac{2l}{\pi d}, \quad \text{kde } \pi = \frac{n_{\text{protne}}}{n_{\text{celkem}}}$$

Dále nás zajímá, s jakou přesností jsme π stanovili. Dá se ukázat, že standardní chyba odhadu π je

$$\delta\pi \approx \sqrt{\frac{\pi(1-\pi)}{n-1}}$$

└

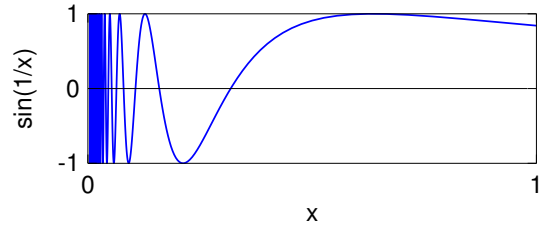
Obecně při výpočtu integrálu funkce $f(x_1, \dots, x_D)$ přes oblast Ω v D -rozměrném prostoru platí:

$$\int_{\Omega} f(x_1, \dots, x_D) dx_1 \dots dx_D \approx \frac{|\Omega|}{n} \sum_{k=1}^n f(x_1^{(k)}, \dots, x_D^{(k)}) \quad (6.1)$$

kde $(x_1^{(k)}, \dots, x_D^{(k)})$ značí k -tý náhodný bod v oblasti Ω , jejíž D -objem je $|\Omega|$. Metoda náhodného střelení není příliš přesná, je však jednoduchá a v mnoha případech složitých mnohonásobných integrálů jediná možná.

Poznámka. Zkusme spočítat integrál $\int_0^1 \sin(1/x) dx$. Integrand vypadá velmi ošklivě, takže běžné metody (jako Simpsonovo pravidlo) by bez dalších úprav byly nepřesné. Výpočet metodou MC je velmi jednoduchý, v snadno pochopitelném „pseudokódu“ např.:

```
n := 1000000000
sum := 0
FOR i:=1 TO n
    sum := sum + sin(1/u0,1)
END
PRINT sum/n
```



kde $u_{0,1}$ je náhodné číslo z intervalu $(0, 1)$ (v různých programovacích jazycích dostupné např. jako `rand()` nebo `random(1)` apod.). Použili jsme vzorec (6.1) s $\Omega = (0, 1)$, takže $|\Omega| = 1$.

Výše uvedený kód implementovaný v C mi dal 0.504086; snadno lze dopočítat i standardní chybu tohoto výsledku, 0.000020. Výpočet trval 46 s na 1 procesoru Intel Core DUO E8600, 3.33 GHz. Přesná hodnota je¹ $\sin(1) - \text{Ci}(1) = 0.50406706$.

6.2 Importance sampling

V případě výpočtu střední hodnoty systému mnoha částic, rov. (7.1), však tato metoda zcela selhává z jednoho prostého důvodu: náhodný výběr nedělá rozdíl mezi konfiguracemi, které mají velkou pravděpodobnost výskytu a tudíž podstatně přispívají k hodnotě $\langle X \rangle$, a málo pravděpodobnými či přímo nemožnými. Nejjednodušeji se tato skutečnost demonstruje na případě systému N tuhých koulí. Generovat náhodně konfigurace tohoto systému znamená náhodně volit polohy N koulí v objemu V (náhodně vybírat konfiguraci $\vec{r}^{N,(k)}$ v (7.1)) a vypočítat vždy součin funkce X s Boltzmannovým faktorem $\exp(-\beta U)$. Pro libovolnou konfiguraci však s velikou pravděpodobností (pro vysoké hustoty téměř

¹v systému Maple: `integrate(sin(1/x),x=0..1); evalf(%);`

v systému Mathematica: `Integrate[Sin[1/x],{x,0,1}]/N`

s jistotou) dojde k tomu, že alespoň dvě koule se budou protínat, a tedy Boltzmannův faktor bude nula. Pravděpodobnost získání možné konfigurace je téměř nula a výraz (7.1) nebude vůbec definován (dělení nuly nulou).

Řešení, které se nabízí k odstranění tohoto problému, je toto: při výpočtu střední hodnoty nebudeme uvažovat libovolné konfigurace, ale přednostně ty, které podstatně přispívají k hodnotě integrálu (angl. *importance sampling*). Otázkou pak je

1. jak toto realizovat a
2. dostaneme-li správný odhad $\langle X \rangle$.

Pokud se týká problému 1., je samozřejmě obtížné vytvořit možnou (dostatečně pravděpodobnou) konfiguraci pouhým vkládáním částic do prázdného prostoru (viz výše uvedený příklad). Máme-li však nějakou (dostatečně pravděpodobnou) konfiguraci, pak by již neměl být takový problém z této konfigurace vytvořit jinou dostatečně pravděpodobnou konfiguraci. Intuitivně lze tedy navrhnout následující schéma, které pro jednoduchost vysvětlíme opět na systému tuhých koulí. V tomto případě je totiž Boltzmannův faktor buď nula, nebo jedna, a tedy každá konfigurace, ve které nedochází k překryvu žádných koulí, má stejnou pravděpodobnost výskytu, zatímco konfigurace s překryvem se nikdy nevyskytnou. Předpokládejme tedy, že se nám podařilo nějakým způsobem vytvořit možnou konfiguraci. Změníme-li nyní polohu jedné (nebo i více) koulí tak, že opět nedojde k překryvu, dostaneme další možnou konfiguraci, a tak můžeme pokračovat a vytvořit posloupnost konfigurací, která bude naší vybranou posloupností v kanonickém souboru.

Jak uvidíme dále, lze výše uvedený princip rozšířit a najít vhodnou vybranou posloupnost konfigurací k výpočtu střední hodnoty i ve složitějším případě, kdy Boltzmannův faktor nabývá více hodnot než jen dvou. Rigorózně se tento problém řeší pomocí Markovových řetězců, což nakonec zajistí i správnost výsledku (bod 2.). Zkusme to však nejprve zcela intuitivně a napíšme algoritmus zvaný **Metropolisova metoda**

1. Vybereme částici, i (např. náhodně)

2. Zkusíme s ní náhodně hýbnout, např.:

$$\begin{aligned}x_i^{\text{zk}} &= x_i + u_{(-d,d)}, \\y_i^{\text{zk}} &= y_i + u_{(-d,d)}, \\z_i^{\text{zk}} &= z_i + u_{(-d,d)}\end{aligned}$$

$u_{(-d,d)}$ je náhodné číslo rovnoměrně rozdělené v intervalu $(-d, d)$. To znamená, že *pravděpodobnost opačného pohybu je stejná*

3. Spočteme změnu potenciální energie, $\Delta U = U^{\text{zk}} - U$

4. – Je-li $\Delta U \leq 0$, změnu přijmeme a pokračujeme s novou konfigurací

– Je-li $\Delta U > 0$, změnu přijmeme s pravděpodobností $\exp(-\beta\Delta U)$; to znamená, že s pravděpodobností $1 - \exp(-\beta\Delta U)$ pokračujeme se starou konfigurací

Tento MC krok opakujeme mnohokrát.

Poznámka. „Přijmout s pravděpodobností π “ se realizuje následujícím algoritmem:

IF $u_{(0,1)} < \pi$

THEN přijmout

ELSE odmítnout

Pokud vám tento algoritmus dělá potíže, uvědomte si, že funguje u obou limitních případů: pro $\pi = 0$ není podmínka $u_{(0,1)} < \pi$ nikdy splněna (všechna náhodná čísla z intervalu $(0, 1)$ jsou větší než $\pi = 0$; pro $\pi = 1$ je podmínka splněna vždy (všechna náhodná čísla z intervalu $(0, 1)$ jsou menší než $\pi = 1$). └

Proč dostaneme správný kanonický soubor? Nechť při pohybu z konfigurace A na B dojde ke zvýšení energie, $U(B) - U(A) = \Delta U > 0$. Pak daný zkušební pohyb (novou konfiguraci B) přijmeme s pravděpodobností $\exp(-\beta\Delta U) < 1$. Se stejnou pravděpodobností, se kterou jsme se pokusili A změnit na B, se někdy pokusíme změnit B na A (protože v kroku 2 je pravděpodobností opačného pohybu stejná). Takovou změnu ale vždy přijmeme, protože nyní $U(A) - U(B) = \Delta U < 0$. Změnu $A \rightarrow B$ provádíme s pravděpodobností $\exp(-\beta\Delta U)$, změnu $B \rightarrow A$ vždy, tedy $A \rightarrow B$ provádíme $\exp(-\beta\Delta U)$ krát častěji

než $B \rightarrow A$. Proto pro poměr pravděpodobností platí

$$\frac{\pi(B)}{\pi(A)} = \exp(-\beta\Delta U) = \frac{\exp[-\beta U(B)]}{\exp[-\beta U(A)]}$$

bez ohledu na to, zda je ΔU kladné či záporné (A a B vystupují v úvahách zcela symetricky). Stejná úvaha platí pro všechny uvažované páry změn konfigurací, všechny poměry jsou dány poměrem Boltzmannových pravděpodobností, tedy pravděpodobnost nalezení jakékoliv dosažitelné konfigurace musí být úměrná Boltzmannovu faktoru.

6.3 Trocha teorie: náhodné veličiny

Zkusme nyní to samé formulovat trochu vědecktěji.

Symbolem $\mathcal{S}$ označme **náhodnou veličinu**. Ta nabývá hodnoty z jisté (pro jednoduchost konečné) množiny stavů (pro nás: konfigurací) $\{A_i\}$, $i = 1, \dots, M$, s jistou pravděpodobností $\pi(A_i) = \pi_i$, přičemž platí $\sum_i \pi_i = 1$. Náhodnou veličinou může být např. hod hrací kostkou. Pak $M = 6$ a $\pi_i = 1/6$ (je-li kostka zcela pravidelná a jestliže nefixujeme).

Markovův řetězec je posloupnost náhodných veličin $\mathcal{S}^{(k)}$, $k = 1, \dots, \infty$ taková, že událost, kterou pozorujeme v „čase“ $k + 1$, závisí na tom, jaká událost byla pozorována v čase k . Konkrétně, jestliže se v čase k vyskytne událost A_i s pravděpodobností $\pi_i^{(k)}$ (tj. náhodná veličina $\mathcal{S}^{(k)}$ nabývá hodnoty A_i s pravděpodobností $\pi_i^{(k)}$), pak v čase $k + 1$ se událost A_j vyskytne s pravděpodobností, pro kterou platí

$$\pi_j^{(k+1)} = \sum_{i=1}^M \pi_i^{(k)} W_{i \rightarrow j} \quad (6.2)$$

nebo zapsáno vektorově pro $\boldsymbol{\pi} = (\pi_1, \dots, \pi_M)$ (řádkový vektor)

$$\boldsymbol{\pi}^{(k+1)} = \boldsymbol{\pi}^{(k)} \cdot \mathbf{W} \quad (6.3)$$

Veličina $\mathbf{W}$ se nazývá **matice přechodu**. Prvky $W_{i \rightarrow j} \equiv W(A_i \rightarrow A_j)$ mají fyzikální význam pravděpodobnosti přechodu ze stavu A_i do stavu A_j (jsou tedy nezáporné). Matice přechodu musí splňovat normovací podmínku

$$\sum_{j=1}^M W_{i \rightarrow j} = 1 \quad \text{pro všechna } i \quad (6.4)$$

Tato podmínka znamená, že z konfigurace A_i vznikne (s pravděpodobností jedna) jedna z konfigurací A_j , $j = 1, \dots, M$.

Markovovým řetězcem může být třeba posloupnost hodů (jednou) kostkou. Můžeme zde připustit, že při jednom hodu je číslo, které padne, poněkud ovlivněno předchozí polohou (nedostatečně kostkou v dlani zatřepeme), není však (přímo) ovlivněnou polohou před dvěma hody.

Máme-li Markovův řetězec, můžeme si položit řadu otázek. Například, vyjdu-li ze stavu A_i , jaká je pravděpodobnost toho, že po k krocích dojdou do stavu A_j ? Jak bude záviset výskyt stavu A_j na k ? Tyto otázky osvětlíme nejlépe na příkladu.

Poznámka. Mám v kanceláři počítač. Ten mi vždy funguje, ale horší je to se sítí, ta někdy funguje, někdy ne. Dlouhodobým pozorováním jsem zjistil, že

1. funguje-li síť dnes, je 90% pravděpodobnost, že bude fungovat i zítra (tj. spadne s pravděpodobností 10 %);
2. nefunguje-li síť dnes, pak s pravděpodobností 70 % nebude fungovat ani zítra (ajťáci ji spraví s pravděpodobností 30 %) .

Stav sítě tedy nabývá dvou hodnot, $A_1 = \text{funguje}$ a $A_2 = \text{nefunguje}$. Pravděpodobnosti v čase k lze popsat dvourozměrným vektorem

$$\boldsymbol{\pi}^{(k)} = (\pi_1^{(k)}, \pi_2^{(k)}).$$

Matice přechodu je v tomto případě

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0.9 & 0.1 \\ 0.3 & 0.7 \end{pmatrix}$$

Jestliže tedy včera byl stav sítě popsán vektorem $\pi^{(1)}$, pak pro dnešní stav platí:

$$\pi^{(2)} = \pi^{(1)} \cdot \mathbf{W}$$

Tedy např. je-li $\pi^{(1)} = (1, 0)$, pak $\pi^{(2)} = (0.9, 0.1)$, a je-li $\pi^{(1)} = (0, 1)$, pak $\pi^{(2)} = (0.3, 0.7)$. Takto mohu pokračovat a druhý den mám rozložení

$$\pi^{(3)} = \pi^{(2)} \cdot \mathbf{W} = \pi^{(1)} \cdot \mathbf{W}^2$$

a tedy

$$\pi^{(3)} = \begin{cases} (0.84, 0.16), & \text{je-li } \pi^{(1)} = (1, 0), \\ (0.48, 0.52), & \text{je-li } \pi^{(1)} = (0, 1) \end{cases}$$

Pokračuji-li dále, zjistím, že rozložení $\pi^{(k)}$ pro velká k nebude už vůbec záviset na $\pi^{(1)}$ a dostanu tzv. limitní rozložení

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \pi^{(n)} = \pi = (0.75, 0.25) \quad (6.5)$$

tedy průměrná pravděpodobnost fungování je 75%. Opravdu je tomu tak ale vždycky? Zkusme něco jiného. Byl jsem na dovolené a nevím, zda včera síť fungovala nebo ne. Jeden kolega říká, že síť nefungovala, druhý tvrdí, že ano. Pravděpodobnosti pro a proti jsou tedy asi stejné a počáteční stav proto vezmeme ve tvaru

$$\pi^{(1)} = (0.5, 0.5)$$

Jaká je tedy pravděpodobnost, že síť bude fungovat, až dnes přijdu do práce?

$$\pi^{(2)} = \pi^{(1)} \cdot \mathbf{W} = (0.6, 0.4)$$

a tedy pravděpodobnost je 60%. Budu-li nyní pokračovat ve výpočtu pravděpodobnosti dál, zjistím, že po několika dnech dostanu opět rozložení (6.5).

Ve statistické fyzice nás zajímá měření veličin. Zde může jako příklad veličiny (pozorovatelné) sloužit výdělek: jestliže síť funguje, vydělám $X(\text{funguje}) = 2000$ Kč za den, jestliže nefunguje, nemohu pracovat a beru pouze $X(\text{nefunguje}) = 500$ Kč. Průměrný výdělek je dán střední hodnotou

$$\langle X \rangle = \pi(\text{funguje})X(\text{funguje}) + \pi(\text{nefunguje})X(\text{nefunguje}) \doteq 1625 \text{ Kč}$$

Matice přechodu v našem jednoduchém příkladu má tu vlastnost, že systém ztrácí „paměť“, tj. po jisté době pravděpodobnost π_j nalezení jevu A_j vůbec nezávisí na tom, z jakého rozložení jsme vyšli. A jak tento příklad souvisí s původním problémem vybrané posloupnosti, s níž budeme procházet konfigurační prostor? Jednoduše. Mějme posloupnost stavů čili nyní konfigurací $\{A^{(k)}\}_{k=1}^n$ vybranou z Markovova řetězce $\{\mathcal{S}^{(1)}, \mathcal{S}^{(2)}, \dots\}$ s limitním rozložením

$$\pi_j = \frac{\exp(-\beta U_j)}{\sum_{k=1}^M \exp(-\beta U_k)} \equiv \frac{\exp(-\beta U_j)}{Q} \quad (6.6)$$

kde jsme označili $U_j = U(A_j)$. Pak střední hodnota veličiny X podél tohoto řetězce,

$$\overline{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X^{(k)} \quad (6.7)$$

kde $X^{(k)} = X(A^{(k)})$, bude pro rostoucí n konvergovat k souborové střední hodnotě dané vztahem

$$\langle X \rangle = \sum_{j=1}^M \pi_j X(A_j) \equiv \sum_{j=1}^M \pi_j X_j. \quad (6.8)$$

Zbývá určit podmínky, za kterých $\pi^{(k)} = \pi^{(1)} \cdot \mathbf{W}^k$ konverguje k limitnímu rozložení π . Jestliže:

1. všechny stavy jsou dosažitelné z libovolného stavu v konečném čase s nenulovou pravděpodobností a
2. žádný stav není periodický (stav A_i je periodický, jestliže existuje perioda m taková, že je-li $\pi_i^{(k)} = 0$, pak $\pi_i^{(k+m)} = 0$ a je-li $\pi_i^{(k)} \neq 0$, pak $\pi_i^{(k+m)} \neq 0$),

pak se množina stavů nazývá **ergodická** a pro libovolné počáteční rozložení pravděpodobností $\pi^{(1)}$ existuje limita $\pi = \lim_{k \rightarrow \infty} \pi^{(k)}$. Rozložení pravděpodobnosti π je tedy řešením rovnice

$$\pi \cdot \mathbf{W} = \pi \quad (6.9)$$

a toto řešení je jediné.

Poznámka. Jinými slovy, vektor stavů π je vlastním levým vektorem stochastické matice $\mathbf{W}$. Lze ukázat, že všechna další vlastní čísla jsou v absolutní hodnotě menší než 1. ┐

6.3.1 Určení matice přechodu

Potřebujeme tedy zkonstruovat posloupnost (Markovův řetězec) konfigurací tak, aby se pravděpodobnost výskytu jednotlivých konfigurací rovnala Boltzmannově váze (6.6), která tak bude představovat limitní rozložení jisté, zatím neznámé matice přechodu. Toto je právě opačný problém než ten, který se obvykle řeší v teorii Markovových řetězců, tj. k dané matici přechodu nalézt limitní rozdělení.

Pro určení matice přechodu máme celkem tři podmínky:

$$W_{i \rightarrow j} \geq 0 \quad \text{pro všechna } i, j = 1, \dots, M \quad (6.10)$$

$$\sum_{j=1}^M W_{i \rightarrow j} = 1 \quad \text{pro všechna } i = 1, \dots, M \quad (6.11)$$

$$\pi \cdot \mathbf{W} = \pi. \quad (6.12)$$

Poslední rovnice vyjadřuje podmínku tzv. detailní rovnováhy. Toto je nutná podmínka zajišťující vlastnosti limitního (stacionárního) rozložení pravděpodobnosti. Umíme ji splnit, požadujeme-li silnější podmínku, tzv. podmínku mikroskopické reverzibility. Stačí, aby

$$\pi_i W_{i \rightarrow j} = \pi_j W_{j \rightarrow i} \quad (6.13)$$

a podmínka detailní rovnováhy je splněna.

Poznámka. Platnost podmínky (6.12) za předpokladu platnosti (6.13) snadno ukážeme, aplikujeme-li operátor $\sum_{i=1}^M$ na obě strany rovnice (6.13) a dosadíme-li jedničku za $\sum_{i=1}^M W_{j \rightarrow i}$ (viz rov. (6.11)) na pravé straně. ┐

Rovnice (6.10)–(6.12) neurčují matici přechodu jednoznačně. Soustava (6.11) a (6.12) totiž představuje celkem $2M$ rovnic pro $M \times M$ neznámých.

Využijme nyní toho, že $\pi_i = \exp(-\beta U_i)/Q$ je limitní rozložení. Po dosazení do (6.13) dostaneme buď

$$\frac{W_{j \rightarrow i}}{W_{i \rightarrow j}} = \frac{\pi_i}{\pi_j} = \exp[-\beta(U_i - U_j)] \quad (6.14)$$

nebo $W_{j \rightarrow i} = W_{i \rightarrow j} = 0$. Jak je vidět, podařilo se nám zbavit, alespoň v poměru pravděpodobností, neznámé funkce Q ; v obecném případě (jsou-li π_i jiné než Boltzmannovy pravděpodobnosti) tento výsledek znamená, že nám stačí zadat jen relativní pravděpodobnosti a nemusíme se starat o součet čísel π_i .

Metropolisova metoda.

Snadno se nyní přesvědčíme, že matice přechodu definovaná vztahy

$$W_{i \rightarrow j} = \begin{cases} \alpha_{i \rightarrow j} & \text{pro } i \neq j \text{ a } \pi_j \geq \pi_i, \\ \alpha_{i \rightarrow j} \frac{\pi_j}{\pi_i} & \text{pro } i \neq j \text{ a } \pi_j < \pi_i, \\ 1 - \sum_{k, k \neq i} W_{i \rightarrow k} & \text{pro } i = j \end{cases} \quad (6.15)$$

kde $\alpha_{i \rightarrow j}$ je libovolná *symetrická*² stochastická (tj. platí pro ni (6.10) a (6.11)) matice, splňuje podmínku mikroskopické reverzibility. Toto je matice navržená Metropolisem a používaná dodnes (a odpovídající algoritmu na str. 81). Poznamenejme ještě, že první dva řádky v (6.15) lze zapsat kompaktně jako

$$W_{i \rightarrow j} = \alpha_{i \rightarrow j} \min \left\{ 1, \frac{\pi_j}{\pi_i} \right\} \quad \text{pro } i \neq j \quad (6.16)$$

Algoritmus jsme již uvedli. Zopakujme si ho nyní včetně počítačového „pseudokódu“:

²Rozšíření na nesymetrické matice pochází od W. K. Hastingse

1. Zvolíme částici, kterou se bude hýbat, mřížkový bod, ...
2. $A^{\text{zk}} := A^{(k)} +$ změníme náhodně polohu (spin) vybrané částice
3. $\Delta U := U(A^{\text{zk}}) - U(A^{(k)}) \equiv U^{\text{zk}} - U^{(k)}$
4. Konfiguraci přijmeme ($A^{(k+1)} = A^{\text{zk}}$) s pravděpodobností p_{pij} ,
v opačném případě odmítneme:

Variant 1	Variant 2	Variant 3
$u := u_{(0,1)}$ IF $u < \min\{1, e^{-\beta\Delta U}\}$ THEN $A^{(k+1)} := A^{\text{zk}}$ ELSE $A^{(k+1)} := A^{(k)}$	$u := u_{(0,1)}$ IF $u < e^{-\beta\Delta U}$ THEN $A^{(k+1)} := A^{\text{zk}}$ ELSE $A^{(k+1)} := A^{(k)}$	IF $\Delta U < 0$ THEN $A^{(k+1)} := A^{\text{zk}}$ ELSE $u := u_{(0,1)}$ IF $u < e^{-\beta\Delta U}$ THEN $A^{(k+1)} := A^{\text{zk}}$ ELSE $A^{(k+1)} := A^{(k)}$

5. $k := k + 1$ a opakujeme od začátku

Metoda tepelné lázně.

Jinou možností, používanou především pro mřížkové modely s krátkodosahovým potenciálem, je tzv. metoda tepelné lázně (heat-bath method). Vybereme si mřížkový bod (příp. i skupinu) a pro jeho dané okolí vypočteme Boltzmannovy faktory všech jeho možných stavů. Sečteme, faktory vydělíme součtem (částečnou statistickou sumou), čímž dostaneme Boltzmannovy pravděpodobnosti. Nový spin vybereme z této množiny s Boltzmannovou pravděpodobností. Metodu lze interpretovat tak, že daný spin „ponoříme do lázně“ s danou teplotou. Metoda tepelné lázně je vhodnou alternativou, jestliže Metropolisova metoda se stane neefektivní pro příliš mnoho odmítnutých konfigurací. Výhodná je tehdy, pokud lze všechny pravděpodobnosti pro všechna okolí předem tabelovat.

Poznámka. Více matematicky: Předpokládejme, že umíme spočítat částečnou statistickou

sumu pro jistou podmnožinu $\mathcal{C}_{\text{part}}$ celého konfiguračního prostoru $\mathcal{C}$, který předpokládáme diskrétní. Matice přechodu metody tepelné lázně je

$$W_{i \rightarrow j} = \exp(-\beta U_j) / \sum_{A_k \in \mathcal{C}_{\text{part}}} \exp(-\beta U_k) \quad \text{pro } A_i, A_j \in \mathcal{C}_{\text{part}} \quad (6.17)$$

Abychom byli konkrétní, zvolme si za $\mathcal{C}_{\text{part}}$ množinu všech konfigurací lišících se jen hodnotou proměnné na jednom mřížkovém bodu b . Tuto proměnnou (spin) označíme s_b . Pak lze napsat

$$W(s_b \rightarrow s'_b) = \exp[-\beta U(s'_b)] / \sum_{s_b^*} \exp[-\beta U(s_b^*)] \quad (6.18)$$

kde závislost veličin na ostatních spinech, které se v daném kroku nemění, již nevyznačujeme. Konfigurace spinu s_b vybíráme tedy s Boltzmannovou váhou danou energiemi konfigurací a teplotou, což si lze představit jako ponoření spinu do termostatu či „tepelné lázně“ o dané teplotě T . Spin tak „zapomene“ na předchozí stav a $W_{i \rightarrow j}$ nezávisí na A_i . └

6.3.2 Zkušební změna konfigurace

Zbývá odpovědět na otázku, co je matice $\alpha_{i \rightarrow j}$ vystupující v maticích přechodu (6.15). Tato matice udává podmíněnou pravděpodobnost generování *zkušební* konfigurace A_j z konfigurace A_i . Pro klasický spojitý systém budeme mít místo matice funkci $\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{r}'^N)$.

Ve standardní Metropolisově metodě je tato matice symetrická. Máme-li tedy konfiguraci A_i , pak konfiguraci A_j musíme vygenerovat s pravděpodobností stejnou, jakou bychom z konfigurace A_j generovali konfiguraci A_i . Podobně je tomu ve spojitém případě, kde pravděpodobnost je nahrazena hustotou pravděpodobnosti; nesmíme jen zapomenout na to, že tato hustota pravděpodobnosti je definovaná vzhledem ke kartézským proměnným $\vec{r}^N$ a může se změnit, jestliže bychom chtěli přejít k jiným souřadnicím (např. sférickým). Dále musíme mít při návrhu zkušebního posunutí na paměti ergodičnost, tedy aby systém mohl (pomocí co nejmenšího počtu kroků) přecházet z jedné části konfiguračního prostoru do jiné. Speciálně ve spojitých modelech je nutno dát pozor na to, aby systém

snadno překonal velké potenciálové bariéry, např. u vnitřních stupňů volnosti. Podobně u některých mřížkových modelů může nastat situace, kdy není možné jednu konfiguraci přeměnit na druhou pouze postupnými záměnami jednotlivých spinů; pak je nutné měnit v jednom kroku celou skupinu spinů najednou.

Uvedme několik příkladů.

Diskrétní mřížový systém.

U simulace Isingova feromagnetu máme dva stavy, $+$ a $-$. Zkušební změna konfigurace je jednoduchá: vybereme (náhodně) spin a změníme jeho hodnotu na opačnou. Pak aplikujeme Metropolisovo kritérium, zda tuto změnu přijememe.³

Atomární systém.

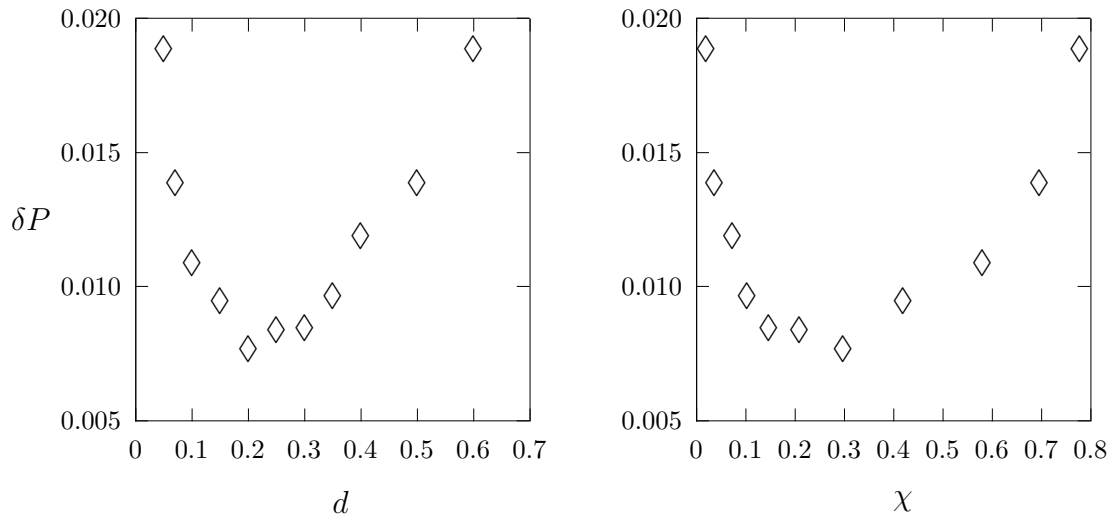
Zkušební translace může být dána krokem 2 na str. 82. Asi efektivnější je mít ve trojrozměrném prostoru toto zkušební posunutí izotropní, např. uvnitř koule o poloměru d . Podstatné je, aby k opačnému pohybu došlo se stejnou pravděpodobností.

Směsi

Mikroreverzibilitu musíme zachovat ve všech krocích návrhu algoritmu. Kdybychom například simulovali ternární směs složenou z molekul A, B a C a střídali pohyby v pořadí

[(náhodná molekula typu A) (náhodná molekula typu B) (náhodná molekula typu C) :]

([:] značí repetici), nebylo by to správné, protože opačné pořadí C, B, A není stejné.



Obrázek 6.2: Závislost standardní chyby měření viriálového tlaku δP na maximální délce zkušební posunutí d (vlevo) a na zlomku přijatých konfigurací χ (vpravo). Každý bod byl získán z 10^7 MC kroků (krok = pokus pohnout jednou částicí) na systému 64 LJ atomů ($\sigma = 1$, $\epsilon = 1$) při $T = 1.2$, $\rho = 0.8$.

6.3.3 Zlomek přijetí a nastavení parametrů

Důležitou charakteristikou MC simulací je tzv. zlomek přijetí (*acceptance ratio*), čili poměr

$$\chi = \frac{\text{počet přijatých konfigurací}}{\text{počet všech generovaných konfigurací}} \quad (6.19)$$

³Pro tento jednoduchý systém existují mnohem efektivnější metody, v nichž se překlápí celé oblasti mřížky najednou

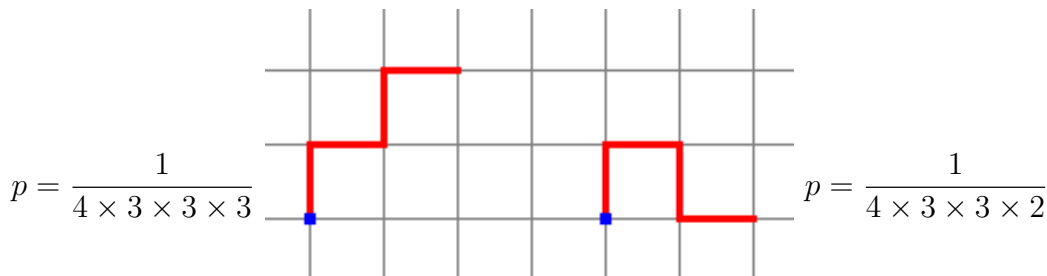
Uvažujeme-li simulace klasických spojitých systémů, bude tento poměr zřejmě záviset na velikosti zkušebního posunutí d v rovnici $x_i^{\text{zk}} = x_i + u_{(-d,d)}$ či v jiné podobné. Bude-li např. d příliš malé, bude změna energie v jednom kroku malá, Boltzmannův faktor $\exp(-\beta\Delta U)$ blízký jedničce, téměř každá konfigurace bude přijata a χ bude blízké jedničce, ale efektivita simulace bude nízká, protože konfigurace se od sebe málo liší. Bude-li d velké, bude změna energie v jednom kroku velká a většinou kladná, Boltzmannův faktor $\exp(-\beta\Delta U)$ blízký nule a téměř každá konfigurace bude odmítnuta, což je zřejmě také neefektivní. Existuje proto jistá optimální hodnota zlomku přijatých konfigurací, která mnohdy leží okolo $\chi = 1/3$.

Ve speciálních případech může být optimální χ jiný. Příkladem jsou řídké systémy, zvláště blízko kritického bodu: zde je efektivnější mít délku zkušebního posunutí srovnatelnou s velikostí simulovaného systému i za cenu velmi malého zlomku přijatých konfigurací (třeba 1 %) než malou změnu konfigurace v jednom kroku.

6.4 Rosenbluthovo vzorkování

Simulace polymerů (MC i MD) jsou zvláště obtížné, protože pohyby dlouhých a často propletených řetězců jsou navzájem bržděny a dlouho trvá, než se změní konformace. To je fyzikální vlastnost, kterou lze těžko vylepšit v molekulové dynamice, jež simuluje reálnou dynamiku s fyzikálně dlouhými relaxačními časy. Možnosti metod MC jak efektivně vzorkovat konfigurační prostor jsou větší. Zjevně nebudou příliš efektivní lokální pohyby jednoho článku řetězce. Je však možné rotovat najednou několika články; za příklad nechť slouží tzv. „crankshaft move“: $\backslash/\rightarrow / \backslash/$. Ještě efektivnější je (u lineárních řetězců) pohyb zvaný „reptation“ (housenkový pohyb): článek z jednoho konce přemístíme na druhý konec.

Jinou metodou je zapomenout na to, co jsme se dosud o metodách MC naučili, a snažit se vytvořit konfiguraci polymeru od začátku. I když to může být obtížné, výhodou je, že konfigurace jsou zcela nekorelované.



Obrázek 6.3: Budujeme lineární řetězec na mřížce jako náhodnou procházku bez protínání tak, že v okamžiku přidání článku (červené tyčinky) volíme náhodně pokračování. Řetězec vpravo má větší pravděpodobnost, protože v posledním kroku jsme volili jen ze dvou pokračování, zatímco vlevo ze tří

Abychom si vysvětlili princip, uvažujme nejprve polymer v dobrém rozpouštědle⁴. Tento polymer lze popsat modelem náhodné procházky bez protínání. Navíc pro jednoduchost položme polymer na mřížku, viz obr. 6.3. Budujme řetězec od malého čtverečku. Na začátku máme 4 možnosti, jak vést první vazbu. Pro druhou vazbu máme ale jen tři možnosti, protože nemůže zpátky. To samé platí pro třetí vazbu. Ale čtvrté vazby se liší u konfigurace vlevo a vpravo: zatímco vlevo jsme si vybrali jednu ze tří možností, vpravo máme jen dvě (vazba doleva by vedla k překryvu s počátečním článkem). Konfiguraci vpravo proto dostaneme častěji, než bychom měli.

Řešením je znásobit váhu takto získané konfigurace číslem, které se rovná součinu všech těchto možností (tj. jmenovatelem zlomků). Tomuto součinu R se říká Rosenbluthova váha

⁴V dobrém rozpouštědle se řetězec polymeru rozvine, protože jeho články se přitahují přednostně k molekulám rozpouštědla, resp. se navzájem odpuzují. Naopak ve špatném rozpouštědle se svine, protože je výhodnější, aby sousedily dva články než článek a rozpouštědlo. Theta-rozpouštědlo (θ -rozpouštědlo) je „něco mezi“ – článek interaguje stejně s molekulou rozpouštědla jako s jiným článkem.

konfigurace:

$$R = \prod_{i=1}^N R_i$$

kde součin je přes všechny články postupně budovaného řetězce. U náhodné procházky jsou R_i celá čísla – počty pokračování. Zobecnění na libovolnou interakční energii je přímočaré, místo nuly (nelze pokračovat, protože by se atomy překrývaly) a jedničky (lze pokračovat) máme Boltzmannův faktor změny potenciální energie po přidání jednoho článku,

$$R_i = \sum_{l=1}^k \exp[-\beta U_i(l)]$$

kde součet je přes všechna pokračování řetězce v daném kroku i a $U_i(l)$ značí energii daného pokračování (u 2D systému z obr. 6.3 bylo $k = 4$). Další článek z k vybíráme s pravděpodobností úměrnou Boltzmannově faktoru $\exp[-\beta U_i(l)]/R_i$.

Princip lze zobecnit i na reálný řetězec (tj. není na mřížce) tak, že místo k pokračování na mřížce (ve směrech $\pm x, \pm y \dots$) generujeme určitý počet k náhodných směrů. Je užitečné si uvědomit, že pro $k = 1$ generujeme zcela náhodný řetězec, jehož váha je pak dána Boltzmannovým faktorem, protože

$$R = \prod_{i=1}^N R_i = \prod_{i=1}^N \exp[-\beta U_i(1)] = \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N U_i(1) \right]$$

kde $U_i(1)$ je změna energie po přidání článku a součet není nic jiného než celková potenciální energie. Dostáváme tedy „naivní“ Monte Carlo integraci (která asi nebude příliš efektivní). Naopak pro velmi velké k vybíráme další článek ve shodě s Boltzmannovou pravděpodobností (metoda tepelné lázně) a generovaný řetězec vzorkuje kanonické rozdělení pravděpodobností mnohem lépe. I přes to je metoda tím méně efektivní, čím delší

řetězec tvoříme; typicky má většina řetězců malé váhy (nejsou signifikantní) a málo řetězců váhy velké (ty nás zajímají).

Pamatujte

Metody Monte Carlo jsou založeny na použití (pseudo)náhodných čísel. Např. několikanásobný určitý integrál lze vyčíslit metodou náhodného střelení.

V simulacích tvoříme posloupnost konfigurací, které se vyskytují s pravděpodobnostmi platnými v daném souboru (v kanonickém souboru to jsou Boltzmannovy pravděpodobnosti). Metropolisova metoda je založena na provádění náhodných pohybů (např. posunutí) molekul; pohyb musí být symetrický, tj. pravděpodobnost posunu vlevo a vpravo o stejnou vzdálenost musí být stejná. Pokud tento pohyb vede ke snížení energie, přijmeme ho. Pokud pohyb vede ke zvýšení energie o ΔU , přijmeme ho s pravděpodobností $e^{-\Delta U/k_B T}$. Tento algoritmus je mikroskopicky reverzibilní.

Velikost náhodných pohybů se nastavuje podle zlomku přijatých konfigurací. Optimální hodnota bývá kolem třetiny.

Kapitola 7

Měření veličin v simulacích

Veličiny stanovené v simulacích můžeme zhruba rozdělit na

1. Makroskopické veličiny:

- (a) Mechanické veličiny (energie, tlak atd.),
- (b) Entropické veličiny (chemický potenciál).

2. Strukturní (mikroskopické) veličiny.

3. Další pomocné veličiny vypovídající o vývoji a stavu systému (parametry uspořádání, integrály pohybu v MD).

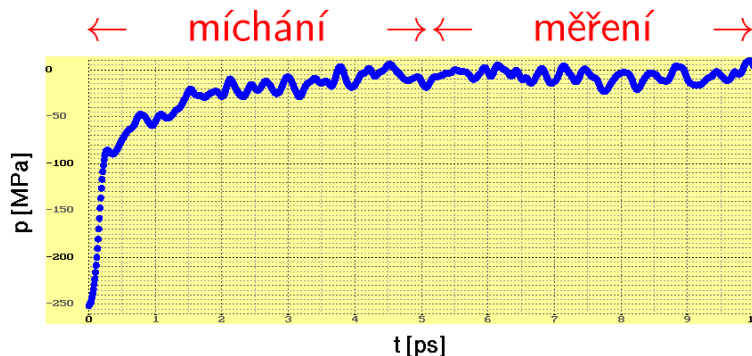
4. Transportní vlastnosti (kinetické veličiny, např. difuzivita a viskozita).

Simulace produkuje posloupnost konfigurací čili trajektorií. Převážná většina veličin X „měřených“ v průběhu simulace je dána aritmetickým průměrem (označíme ho $\overline{X}$) hodnot stanovených z jednotlivých konfigurací, X_i ¹. Tímto průměrem aproximujeme skutečnou střední hodnotu, $\langle X \rangle$:

$$\langle X \rangle \approx \overline{X} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X_i \quad (7.1)$$

K tomu, aby $\overline{X}$ bylo dobrým odhadem $\langle X \rangle$, musí být splněny dvě podmínky:

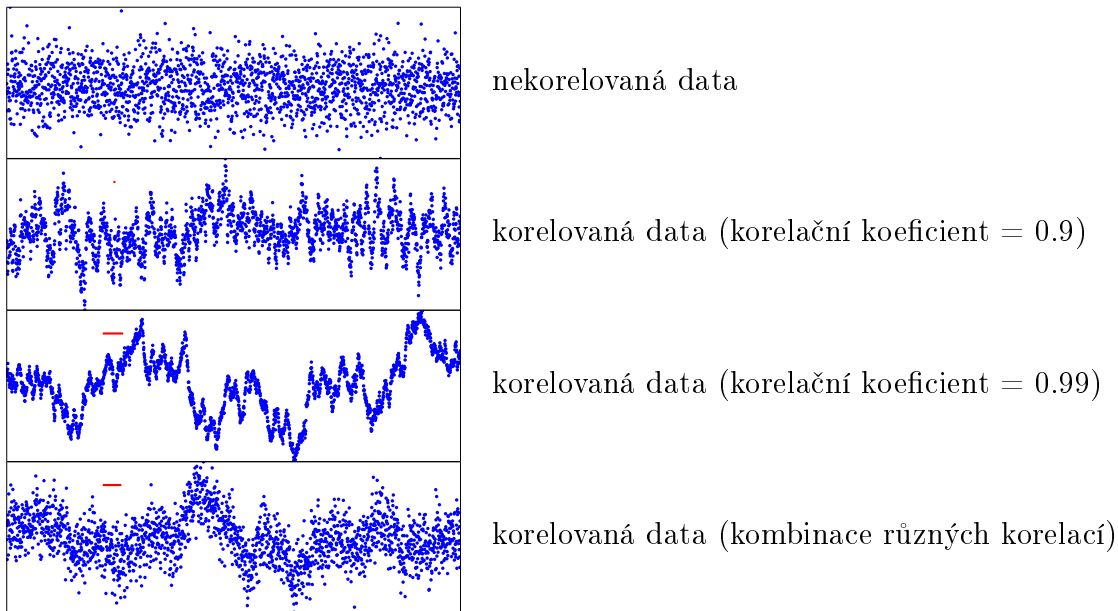
¹Obvykle nepoužíváme všechny konfigurace, ale provedeme několik MC či MD kroků, aby se konfigurace dostatečně změnila, než provedeme měření. Např. v MD může být časový krok 1 fs, ale vzorkujeme po 10 fs, v MC mezi dvěma měřeními hýbneme každou částicí alespoň jednou.



Obrázek 7.1: Před započítím „měření“ středních hodnot musíme systém zrovnovážit. Závislost tlaku na čase simulace pro model vody startovaný z pravidelného rozmístění molekul vody

- Systém musí být v rovnováze, tj. na grafu X_i (někdy nazývaný konvergenční profil) nesmí být patrný žádný trend. Před započítím měření (produktivního běhu) musíme tedy dostatečně dlouho simulovat (míchat, zrovnovážňovat) a sledovat vývoj systému, viz obr. 7.1.
- Měříme dostatečně dlouho.

Poznámka. Aritmetický průměr je (asi nejjednodušším) příkladem *statistiky*, tedy metody (vzorce, algoritmu) jak z *výběru* hodnot z jistého pravděpodobnostního rozdělení (tj. z naměřených dat) získat výsledek. Dalšími příklady statistik jsou vážený průměr, medián nebo fluktuace.



Obrázek 7.2: Různě korelovaná data. Korelační čas je vyznačen vodorovnou červenou úsečkou

7.1 Odhad chyby aritmetického průměru

Kromě střední hodnoty nás ovšem zajímá, jak přesný je výsledek. Přesnost vyjadřujeme pomocí standardní chyby (nejistoty²) σ_X ,

$$\sigma_X^2 = \langle (\bar{X} - \langle X \rangle)^2 \rangle \quad (7.2)$$

²Termín chyba se používá v matematické statistice, termín nejistota v metrologii, kde zahrnuje kritické posouzení všech faktorů (systematických i náhodných) ovlivňujících přesnost výsledku. Vzhledem k tomu, že jiný zdroj nepřesnosti výsledku než způsobený stochastickými (náhodnými) příčinami zde neuvažujeme, přidržíme se terminologie matematické statistiky

Poznámka. Přesně je standardní chyba definovaná jako směrodatná (standardní) odchylka dané statistiky (zde aritmetického průměru (7.1)) od přesné hodnoty statistiky pro danou náhodnou veličinu X (zde $\langle X \rangle$). Vyjadřuje tedy naše znalosti o přesnosti výsledku.

V simulaci či reálném měření zpravidla máme jen jednu sérii měření X_i , $i = 1, \dots, M$, a tedy jeden aritmetický průměr $\bar{X}$, který ovšem nevyjde přesně jako správná střední hodnota $\langle X \rangle$ (kterou předem neznáme). Kdybychom však provedli tu samou simulaci mnohokrát, dostali bychom mnoho výsledků $\bar{X}$, které by se poněkud lišily; jejich aritmetický průměr by se blížil k $\langle X \rangle$ mnohem lépe. Protože však $\bar{X}$ je také náhodná veličina, má určité rozdělení, totiž mnohdy Gaussovo; zjevně také platí $\langle \bar{X} \rangle = \langle X \rangle$ (aritmetický průměr je *nestranný* odhad). Pokud stanovíme σ_X a rozdělení je Gaussovo, víme, že s pravděpodobností 68 % bude $\langle X \rangle$ v intervalu hodnot $\bar{X} \pm \sigma_X$ a s pravděpodobností 95 % v intervalu $\bar{X} \pm 2\sigma_X$. Potíž je v tom, že odhad σ_X musíme založit na jedné posloupnosti hodnot X_i , protože nic jiného nemáme.

Pokud by hodnoty X_i byly nezávislé, nebyl by s odhadem standardní chyby σ_X problém; následující vzoreček jistě znáte

$$\sigma_X^2 \approx \frac{\sum_{i=1}^M (X_i - \bar{X})^2}{M(M-1)} \quad (7.3)$$

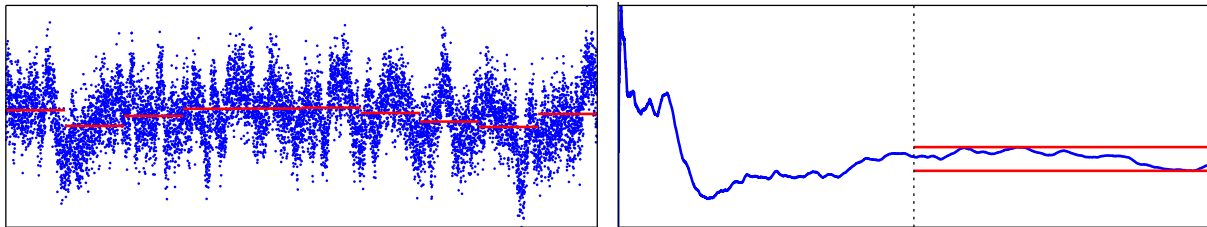
Tak je tomu v simulacích málokdy, protože data jsou korelovaná, viz obr. 7.2. To je proto, že i jednotlivé konfigurace jsou korelované. Vzorec (7.2) lze po náhradě střední hodnoty $\langle X \rangle$ odhadem (7.1) upravit na

$$\sigma_X^2 \approx \frac{\sum_{i=1}^M (X_i - \bar{X})^2}{M(M-1)} \times (1 + 2\tau)$$

kde τ je **korelační čas** (též délka). Lze pro něj odvodit vztah

$$\tau = \sum_{k=1}^{\infty} c_k, \quad c_k = \frac{\langle \Delta X_i \Delta X_{i+k} \rangle}{\langle \Delta X^2 \rangle}$$

kde $\Delta X_i = X_i - \langle X \rangle$, což při výpočtu aproximujeme rozdílem $\Delta X_i \approx X_i - \bar{X}$. Číslo c_k se nazývá autokorelační koeficient. Lidově vyjádřeno, korelační čas vyjadřuje čas (počet kroků), za který se hodnoty veličiny X „podstatně změní“.



Obrázek 7.3: Odhad chyby průměru korelovaných dat. Vlevo: zprůměrujeme dostatečně dlouhé bloky, které již lze považovat za nekorelované. Vpravo: nakreslíme kumulativní klouzavý průměr (od začátku simulace), standardní chyba je zhruba 0.6 krát rozdíl maximum – minimum z druhé poloviny tohoto klouzavého průměru. (Obrázky jsou ze stejných dat, ale osy y mají různá měřítka)

Chceme-li tedy odhadnout chyby aritmetického průměru z korelovaných dat, musíme buď znát odhad τ nebo nějak korelace odstranit. Asi nejčastěji používaná je **bloková metoda**: posloupnost dat se rozdělí na bloky, které jsou delší než τ , takže je můžeme považovat za nekorelované. Vypočteme průměry přes bloky a z těchto blokových průměrů pak odhadneme chyby podle vzorce (7.3). Druhou dosti přibližnou leč v praxi vyhovující metodou je metoda založená na kumulativním klouzavém průměru od začátku simulace (*cumulative running (moving) average*). Vynášíme graf veličiny

$$\tilde{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

v závislosti na n . Tomuto grafu se někdy (také) říká konvergenční profil, protože $\bar{X} = \tilde{X}_n$ a $\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{X}_n = \langle X \rangle$, tj. hodnoty konvergují ke střední hodnotě. Stanovíme minimum $\tilde{X}_{\min}$ a maximum $\tilde{X}_{\max}$ z druhé poloviny grafu (tj. pro $n \in \{M/2, \dots, M\}$). Standardní chyba je přibližně rovna

$$\sigma_X \approx 0.6(\tilde{X}_{\max} - \tilde{X}_{\min})$$

Výsledek je zhruba stejně kvalitní, jako kdybychom použili 8 až 10 bloků (nic moc, ale nemáme-li dost dat, je to lepší než nic).

Chybu zapisujeme ve tvaru 12.3 ± 0.4 nebo v jednotkách posledního místa jako 12.3(4), případně pomocí indexu 12.3₄ (ale toto může také znamenat 12.34 s tím, že poslední 4 již není příliš přesná). Ve fyzice se tím rozumí standardní chyba, tj. výsledek je v intervalu (11.9, 12.7) s pravděpodobností 68 %. V biologii a mezi inženýry je však obvyklejší uvádět chybu na hladině významnosti 95 %, která je rovna dvojnásobku standardní chyby³. Pokud tedy uvádíme veličinu s chybou (a to bychom měli!), musíme také dodat, jakou chybu máme na mysli.

7.2 Mechanické veličiny

7.2.1 Energie a teplota

Již jsme se setkali s kinetickou energií, z níž se počítá (v klasických simulacích) teplota, viz rov. (5.3). Vnitřní energie E^4 je průměrem z kinetické i potenciální energie,

$$E = \langle E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} v_i^2 \right\rangle + \langle U(r^N) \rangle$$

Protože kinetická část je jaksí triviální (je stejná i pro ideální plyn), někdy se udává jen $\langle U \rangle$; říká se jí také reziduální vnitřní energie. Úplná vnitřní energie ovšem kinetickou energii zahrnuje. Neznáme-li E_{kin} (např. v MC, kde T je parametrem simulace), použijeme rov. (5.3).

Poznámka. Termín „reziduální“ značí vzhledem ke standardnímu stavu ideální plyn při stejné teplotě, stejném objemu i stejném složení, jako má daný systém. Tyto veličiny jsou

³Pro hnidopichy více desetinných míst: 1.959964 násobek

⁴Místo E_{pot} budeme v dalším textu používat symbol $U = U(r^N)$ = mezimolekulový potenciál. Vnitřní energii pak označíme $E = E(T, V)$.

užitečné v kanonickém (NVT) souboru. Též se (méně přesně) používá termín „dodatkový“ resp “excess”. Pro bezstrukturní částice, které v této kapitole uvažujeme, je kinetická část stejná jako pro jednoatomový ideální plyn a termínem „reziduální“ není problém. Pokud bychom měli molekulový model složený z atomů a potenciál $U(r^N)$ by obsahoval intra-molekulární příspěvky, není $\langle U(r^N) \rangle$ reziduální vnitřní energií podle této definice, výrazy uvedené v další části této kapitoly však budou stále platit. └

7.2.2 Tlak

Pokud simulujeme za konstantního objemu, počítáme i další základní mechanickou veličinu, totiž tlak. Použijeme vztah (2.26) vlevo, nespokojíme se však s ideálním plynem a dosadíme za F celý vzorec (2.24), jen jsme změnili symbol pro potenciální energii (místo E_{pot} píšeme U).

$$\beta P = \frac{1}{Q_{NVT}} \frac{\partial Q_{NVT}}{\partial V}, \quad Q_{NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_{V^N} \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (7.4)$$

Potíž výpočtu je v tom, že derivujeme přes objem, který nemáme v integrandu, ale v mezích integrace. Pomůžeme si trikem: zavedeme bezrozměrné (přeskálované) souřadnice $\vec{\xi}_i$:

$$\vec{r}_i = V^{1/3} \vec{\xi}_i$$

Integrál (7.4) je celkem $3N$ rozměrný, a proto Jacobián transformace je V^N (pro jeden vektor platí $d\vec{r}_i = V d\vec{\xi}_i$), a proto

$$Q_{NVT} = \int_{V^N} \exp[-\beta U(V^{1/3} \vec{\xi}_1, V^{1/3} \vec{\xi}_N)] V^N d\vec{\xi}_1 \dots d\vec{\xi}_N$$

Každý vektor $\vec{\xi}_i$ se integruje přes jednotkovou periodickou krychli. Za integrálem je součin: po derivaci členu V^N dostaneme (po dělení Q_{NVT} podle (7.4)) ideální část stejně jako

v (2.26), u druhého členu zatím jen zderivujeme exponenciálu (a vydělíme Q_{NVT} , což vede ke střední hodnotě):

$$P = \frac{N}{V}kT - \left\langle \left(\frac{\partial U(V^{1/3}\vec{\xi}^N)}{\partial V} \right)_{\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_N} \right\rangle$$

Toto již je užitečný vzorec, jedině musíme derivaci podle V počítat v simulacích numericky, např.:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_N} \approx \frac{U(V + \Delta V) - U(V - \Delta V)}{2\Delta V} \quad (7.5)$$

Metoda se nazývá **virtuální změna objemu**, protože objem měníme jen pro účely výpočtu derivace a se změněným objemem nesimulujeme. Provádíme tedy normální simulaci a občas změníme objem o $+\Delta V$ a $-\Delta V$, kde ΔV je dostatečně malé. Zároveň se změnou objemu přeskálujeme všechny souřadnice stejným faktorem $[(V \pm \Delta V)/V]^{1/3}$. Celou konfiguraci tedy „nafoukne“ nebo „stlačíme“ (přitom necháme ξ_i nezměněné), spočteme potenciální energii U a pak derivaci (7.5).

Derivaci můžeme spočítat i analyticky, protože V se vyskytuje ve všech N vektorových argumentech U , použijeme vzorec pro derivaci složené funkce mnoha proměnných a dostaneme součet:

$$\left(\frac{\partial U(V^{1/3}\vec{\xi}^N)}{\partial V} \right)_{\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_N} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{3} V^{-2/3} \vec{\xi}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i$$

kde $\vec{f}_i$ je síla na částici i . (Součet vpravo se někdy nazývá **virial sil**).

Poznámka. Ve skutečnosti tento obecný vzorec nelze jednoduše použít v periodických okrajových podmínkách. Za předpokladu párové aditivity a dosahu potenciálu menšího než je polovina boxu můžeme odvodit

$$P = \rho kT - \frac{1}{3V} \sum_{i < j} \langle r_{ij} u'(r_{ij}) \rangle = \rho kT + \frac{1}{3V} \sum_{i < j} \langle r_{ij} f_{ij} \rangle$$

kde f je párová síla.



7.3 Entropické veličiny

Veličiny, které v sobě obsahují entropii, což jsou zvláště Helmholtzova energie a chemický potenciál, nelze spočítat jako jednoduchou střední hodnotu. Používá se několik přístupů:

- metoda termodynamické integrace, kdy podobně jako v termodynamice integrujeme (mechanické veličiny) přes teplotu a objem (příp. tlak či další veličiny jako „zapojovací parametr“);
- metoda vkládání částice, kdy z pravděpodobnosti vložení spočteme chemický potenciál,
- výpočet reverzibilní práce integrací síly,
- metoda lokální hustoty.

7.3.1 Metoda termodynamické integrace

Chceme-li stanovit (např.) Helmholtzovu energii, musíme ji znát v nějakém vhodném bodě, např. pro ideální plyn nebo ve stavu krystalu (ideální Einsteinův krystal). Potom si vzpomeneme na kurz fyzikální chemie, kde jsme odvodili vzorce

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \qquad \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = E$$

Tyto vztahy budeme integrovat numericky. Musíme proto pseudoměřit v mnoha bodech (hodnotách p a T ⁵) a pak integrovat např. lichoběžníkovým (jsou-li body blízko u sebe)

⁵Existují rafinované metody, kdy lze provést sérii simulací pro různé např. teploty a z dat pak spočítat hodnoty veličin při libovolné teplotě uvnitř intervalu (multiple histogram reweighting), dále lze sérii simulací provádět paralelně s tím, že mezi jednotlivými simulacemi občas „přeskakujeme“ (parallel tempering).

nebo Simpsonovým pravidlem.

Potenciální energie se vyskytuje ve statisticko-termodynamických vztazích násobená inverzní teplotou $\beta = 1/k_B T$. Pokud tedy měníme teplotu, je to to samé, jako bychom potenciál znásobili faktorem rovným inverznímu poměru teplot. Myšlenku můžeme rozšířit zavedením tzv. zapojovacího parametru. Chceme spočítat rozdíl Helmholtzových energií systémů popsanych potenciálními energiemi U_1 a U_0 ; pro názornost si můžete třeba představit ion a jeho nenabitou variantu, z rozdílu pak lze spočítat třeba aktivitní koeficient iontu. Obě energie spojíme

$$U(\lambda) = U_0 + \lambda(U_1 - U_0)$$

Derivace konfiguračního integrálu je

$$\frac{\partial Q}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\beta U} d\vec{r}^N = -\beta \int \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} e^{-\beta U(\lambda)} d\vec{r}^N$$

a rozdíl Helmholtzových energií

$$F(1) = F(0) + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda = F(0) + \int_0^1 \langle U_1 - U_0 \rangle_\lambda d\lambda$$

kde simulujeme několik systémů lišících se hodnotou λ (např. ion, ion s polovičním nábojem a ion bez náboje).

7.3.2 Widomova metoda vkládání částice

Chemický potenciál je definován jako změna Gibbsovy energie při vratném přidání částice (v chemii molu částic) k systému za konstantní teploty a tlaku,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j, j \neq i}$$

Přesněji slovem „přidání“ rozumíme přesun ze standardního stavu, dostaneme tedy chemický potenciál vzhledem ke standardnímu stavu. Protože změna Gibbsovy energie je rovna práci (jiné než objemové), vyjadřuje chemický potenciál jakýsi energetický obsah dané částice, její schopnost konat práci (přičemž je k dispozici dost tepla z termostatu a dost energie z barostatu, vše převáděno vratně). Tuto myšlenku můžeme převést do formy použitelné v simulacích několika způsoby.

Uvažujme otevřený systém a pro jednoduchost zápisu nikoliv směs, ale čistou látku. Protože se lépe pracuje s konstantním objemem, napíšeme vztah pro změnu Helmholtzovy energie v otevřeném systému. Platí

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Chemický potenciál je pak dán podobně,

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial N} \right)_{V,T} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial N} \right)_{V,T}$$

Počet částic N ale není spojitá veličina, takže nejmenší difference je rovna jedné,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial N} &= \frac{\ln Z_{N+1,V,T} - \ln Z_{NVT}}{(N+1) - N} = \ln \left(\frac{Z_{N+1,V,T}}{Z_{NVT}} \right) \\ e^{-\beta\mu} &= \frac{Z_{N+1,V,T}}{Z_{NVT}} = \frac{1}{(N+1)\Lambda^3} \frac{Q_{N+1}}{Q_N} \approx \frac{1}{N\Lambda^3} \frac{Q_{N+1}}{Q_N} \end{aligned}$$

Po porovnání s chemickým potenciálem jednoatomového ideálního plynu (vnitřní stupně volnosti zde pro jednoduchost neuvažujeme), $\mu_{id} = k_B T \ln(N\Lambda^3/V)$, dostaneme

$$\exp(-\beta\mu_{res}) = \exp[-\beta(\mu - \mu_{id})] = \frac{1}{V} \frac{Q_{N+1}}{Q_N}$$

kde $\mu_{res} = \mu - \mu_{id}$ je tzv. reziduální chemický potenciál, tj. vztažený k ideálnímu plynu za dané teploty a objemu.

Rozepišme nyní energii systému $N + 1$ částic jako

$$U_{N+1} = U_N + \Psi(N)$$

kde Ψ je energie interakce $(N + 1)$ -ní částice s N částicemi. Konfigurační integrál systému $N + 1$ částic je pak

$$\begin{aligned} Q_{N+1} &= \int \exp(-\beta U_{N+1}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N+1} \\ &= \int \exp(-\beta U_N - \beta \Psi) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N+1} \\ &= Q_N \int \langle e^{-\beta \Psi} \rangle_N d\vec{r}_{N+1} \end{aligned}$$

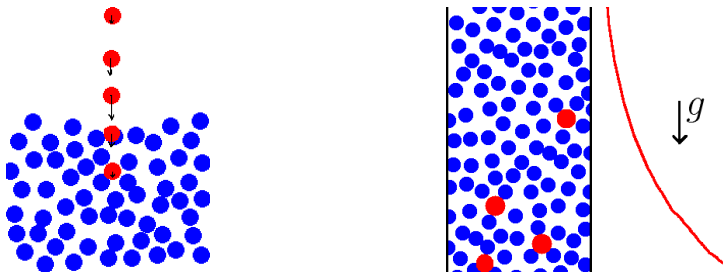
Pod integrálem máme střední hodnotu počítanou v systému N částic, který simulujeme. Poslední integrál přes $d\vec{r}_{N+1}$ spočteme metodou Monte Carlo (náhodné střelení); objem oblasti je $\int 1 d\vec{r}_{N+1} = V$, a proto

$$\exp(-\beta \mu_{\text{res}}) = \frac{1}{V} \int \langle e^{-\beta \Psi} \rangle_N d\vec{r}_{N+1} = \overline{(\langle e^{-\beta \Psi} \rangle_N)}_{N+1} \quad (7.6)$$

kde symbol $\overline{(\langle X \rangle)}_{N+1}$ značí střední hodnotu veličiny X přes polohy $(N + 1)$ -ní částice v objemu V .

Celý postup je tedy založen na normální NVT simulaci (MC nebo MD). Do systému občas vložíme $(N + 1)$ -ní částici a spočítáme, o kolik se změnila energie (totiž o Ψ). Vložená částice je virtuální (fiktivní, *ghost*), tedy není součástí simulovaného systému. Z mnoha těchto virtuálních vložení částice spočteme střední hodnotu Boltzmannova faktoru $\langle e^{-\beta \Psi} \rangle_N$ a podle vzorce (7.6) pak reziduální chemický potenciál.

Metoda selhává pro příliš velké rozpuštění v hustých systémech. Existuje varianta postupného vkládání. Nejprve vložíme malou částici a stanovíme její chemický potenciál. Pak simulujeme systém s touto malou částicí (již není virtuální, ale reálná). Částici se pokoušíme zvětšit (přidat náboje ap.) a opět stanovíme střední hodnotu Boltzmannova faktoru; logaritmus této střední hodnoty je příspěvek k chemickému potenciálu.



Obrázek 7.4: Vlevo: chemický potenciál lze stanovit integrací střední síly naměřené pro částici v různých polohách. Vpravo: necháme-li na částice působit vnější pole, rozmístí se tak, aby součet chemického + vnějšího potenciálu byl konstantní

7.3.3 Reverzibilní práce integrací střední síly

Z termodynamiky víme, že chemický potenciál je roven vratné práci. Pokud budeme částici držet (molekulu např. za těžiště) pevně na místě, můžeme v průběhu simulace stanovit střední sílu, která na částici v daném systému působí. Integrací této síly po dráze získáme chemický potenciál resp. jeho změnu mezi dvěma stavy

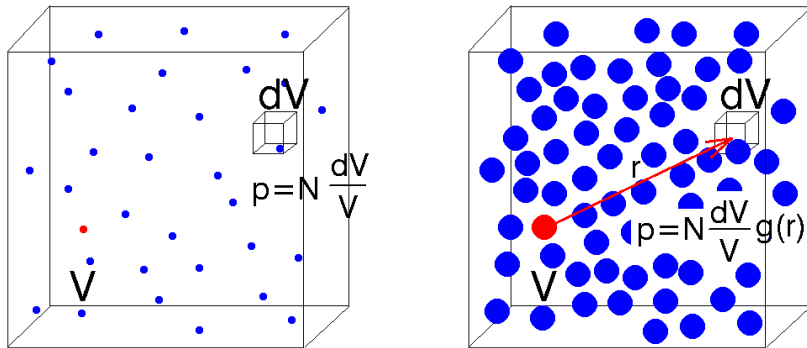
$$\Delta\mu_i = - \int_{\vec{r}_i(1)}^{\vec{r}_i(2)} \langle \vec{f}_i \rangle \cdot d\vec{r}_i$$

kde $\vec{f}_i$ je síla působící na částici i . Nutno provést sérii simulací pro různé polohy částice.

7.3.4 Metoda lokální hustoty/koncentrace

Nechť na rozpuštěnce i působí vnější potenciál $U_i^{\text{ext}}(\vec{r})$ (např. „gravitace“). V rovnováze je součet chemického a vnějšího potenciálu konstantní

$$\mu_i(\vec{r}) + U_i^{\text{ext}}(\vec{r}) = \text{const}$$



Obrázek 7.5: Radiální distribuční funkce vyjadřuje, kolikrát je v průměru víc částic ve vzdálenosti r okolo vybrané částice než by tomu bylo v ideálním plynu

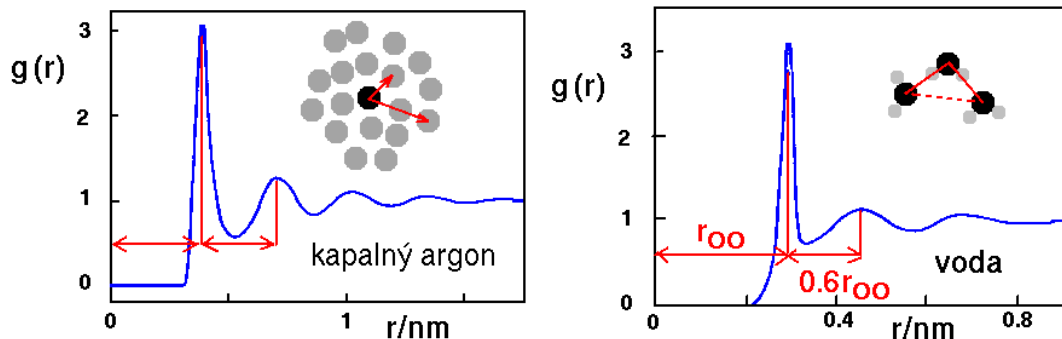
čili

$$\Delta\mu_i = \mu_i(\vec{r}_2) - \mu_i(\vec{r}_1) = -[U_i^{\text{ext}}(\vec{r}_2) - U_i^{\text{ext}}(\vec{r}_1)]$$

Při výpočtu v simulaci počkáme na ustavení rovnováhy a potom naměříme histogram hustot či koncentrací částice i . Je-li např. potenciál $U(\vec{r}_1)$ tak vysoký, že koncentrace v této poloze je velmi nízká a aktivitní koeficient jednička, snadno vypočteme chemický potenciál rozpuštěnce. Ze simulace pak získáme chemický potenciál (a tedy i aktivitní koeficient) v oblasti vysokých koncentrací.

7.4 Strukturní veličiny

Základní strukturní veličinou ve fyzice tekutin je radiální distribuční funkce (RDF, též párová korelační nebo distribuční funkce). Vyjadřuje pravděpodobnost nalezení částice ve vzdálenosti r od jiné částice. Tato pravděpodobnost je normalizovaná tak, že pro nekorelované částice (ideální plyn) je hodnota RDF rovna jedničce (a proto také pro kapaliny je



Obrázek 7.6: Vlevo: Radiální distribuční kapalného argonu, vpravo: distribuční funkce modelu kapalné vody

RDF pro obě částice daleko od sebe rovna 1). Radiální distribuční funkci dostaneme inverzní Fourierovou transformací rozptylových dat. Nejčastěji se používá rozptyl neutronů nebo rentgenova záření.

Mějme N molekul ideálního plynu v objemu V . Jaká je pravděpodobnost, že naleznu v objemu dV částici (tj. kteroukoliv z N částic)? Je rovna NdV/V . Jaká je pravděpodobnost, že naleznu částici v objemu dV ve vzdálenosti r od vybrané částice (červeně na obr. 7.5 vlevo)? Je rovna $(N-1)dV/V$, protože červenou částici už neuvažujeme a protože částice ideálního plynu se neovlivňují; a ovšem můžeme pro N velké napsat jen NdV/V . Jinak tomu ale je v husté kapalině. Pravděpodobnost nalezení částice závisí na vzdálenosti (např. velmi blízko nebude už žádná, protože molekuly se nepřekrývají). Tento vliv vyjádříme faktorem $g(r)$. Pro velké vzdálenosti v kapalině platí, že $g(r) \rightarrow 1$ (stejně jako v ideálním plynu), protože molekuly již o sobě nevědí.

Radiální distribuční funkce (RDF) jednoduchých tekutin (se sféricky symetrickými molekulami) odrážejí slupkovou strukturu, viz obr. 7.6 vlevo. Kolem každé molekuly je mírně nepravidelná „slupka“ molekul, v podstatě ve vzdálenosti odpovídající minimu po-

tenciálu (kromě velkých tlaků). Této slupce odpovídá první vrchol na RDF. Slupka prvních sousedů poněkud brání molekulám v přístupu, a proto následuje minimum. Druhé slupce odpovídá již méně významné maximum. Naproti tomu struktura vody je ovlivněna tetraedrickým uspořádáním vodíkových vazeb, a proto druhé maximum je blíže, viz obr. 7.6 vpravo.

Poznámka. Matematicky je RDF izotropní a homogenní tekutiny dána vztahem

$$g(r) \equiv g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_{NVT}} \int \cdots \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

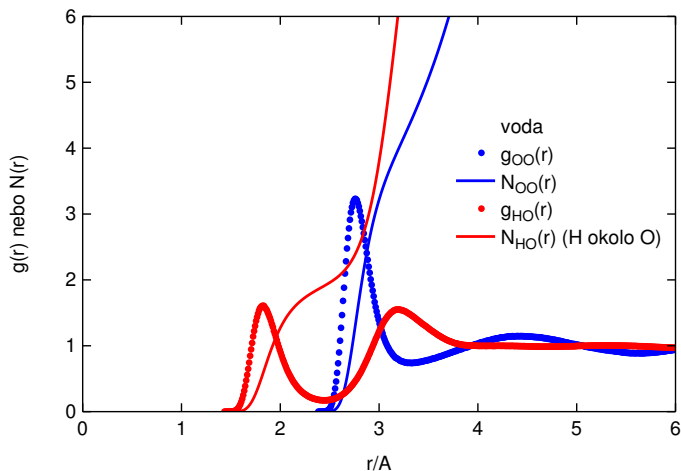
Stejně jako Boltzmannův faktor $\exp[-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)]/Q_{NVT}$ udává pravděpodobnost, že částice $1 \dots N$ nalezneme v daných polohách, po integraci přes $d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$ dostaneme pravděpodobnost, že částice 1 a 2 mají polohy $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ pro všechny možné polohy ostatních částic. Protože kapalina je homogenní a izotropní (na rozdíl třeba od krystalu), můžeme napsat $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r_{12})$ jen jako funkci vzdálenosti. Faktor $N(N-1)/\rho^2$ zajišťuje, že $g(r) = 1 - 1/N$ pro ideální plyn. └

Radiální distribuční funkci v simulacích počítáme tak, že projdeme všechny páry částic a započteme jedničku do příhrádky histogramu odpovídající určitému rozsahu vzdáleností, dejme tomu $[i\Delta r, (i+1)\Delta r)$, kde Δr je malé.

Často je názornější veličina zvaná kumulativní koordinační číslo (kumulativní RDF). Je definována vztahem

$$N(r) = \rho \int_0^r g(r') 4\pi r'^2 dr'$$

Integruje se přes element objemu $dV = 4\pi r'^2 dr'$ (povrch koule $4\pi r'^2$ krát dr'). Počet částic ideálního plynu v tomto objemu by byl dVN/V , v kapalině pak $g(r)dVN/V$. Veličina $N(r)$ vyjadřuje proto průměrný počet molekul do vzdálenosti r . Často se integruje do vzdálenosti odpovídající prvnímu minimu na RDF, výsledné koordinační číslo je rovno průměrnému počtu molekul v první slupce. Např. u vody jsou v první slupce necelé čtyři molekuly, ale v průměru nalezneme jen dva vodíky okolo kyslíku, viz obr. 7.7.



Obrázek 7.7: Simulační distribuční funkce modelu kapalné vody a kumulativní koordinační čísla. Nalezneme minimum na $g_{OO}(r)$ (přibližně 3.2 Å) a odečteme hodnotu N_{OO} (cca. 3.6). Pouze vodíky patřící k jiné molekule jsou započteny do $g_{HO}(r)$, a proto je koordinační číslo těsně pod 2, jinak by bylo také skoro 4

7.5 Transportní vlastnosti

Transportem v nerovnovážné termodynamice rozumíme tok způsobený jistou termodynamickou silou (která se dá vyjádřit jako gradient chemického potenciálu). Např. tok tepla je způsoben rozdílem teplot, termodynamickou silou je gradient teploty (který lze převést na gradient chemického potenciálu molekul za různých teplot); elektrický proud⁶ je způsoben elektrickým polem (gradientem elektrochemického potenciálu), tok hybnosti gradientem rychlosti (je příčinou viskozity). Tyto jevy nějak souvisejí s rychlostí částic, a proto to

⁶Způsobený iontovou vodivostí, protože pohyb elektronů v kovech nelze klasickými simulačními metodami studovat

jsou z hlediska simulací kinetické jevy. Obecně je tok vyjádřen vektorem, který vyjadřuje, kolik veličiny proteče jednotkovou plochou (kolmo) za jednotku času, a pro malé toky předpokládáme lineární úměrnost:

$$\vec{J} = -\xi \vec{\mathcal{F}}$$

kde $\mathcal{F}$ je termodynamická síla a ξ příslušný transportní koeficient.

Tyto veličiny nelze zapsat jako střední hodnotu funkce závislé jen na polohách (jako v (7.1)), ale potřebujeme i rychlosti. Proto k jejich výpočtu potřebujeme molekulovou dynamiku. Můžeme použít „normální“ rovnovážnou simulaci a vzorec (obsahující rychlosti), tento postup se označuje zkratkou EMD (*equilibrium molecular dynamics*). Tím se budeme zabývat v dalším textu.

Můžeme také použít „fyzikální“ přístup: příslušnou sílu zkrátka zapneme a sledujeme tok; např. zapneme elektrické pole a měříme proud. Tento postup se označuje zkratkou NEMD (*nonequilibrium molecular dynamics*). Výhodou je koncepční jednoduchost. Nevýhodou je, že systém není v rovnováze, a proto v systému dochází k disipaci energie a zahřívá se. Pro větší síly není odezva lineární, pro menší síly je odezva malá a těžko rozlišitelná od šumu. Proto musíme provést několik simulací pro různé hodnoty termodynamické síly a extrapolovat k nule.

Postupy EMD si probereme na příkladu difuze.

7.5.1 První Fickův zákon

Představte si, že nalijete do sklenice sirup a opatrně převrstvíte vodou. I když vodu se sirupem nezamícháte, časem dostanete homogenní směs – sladkou obarvenou vodu. Příčinou je difuze, čili pohyb molekul z místa s nižší koncentrací do místa s vyšší koncentrací.

Rychlost difuze popíšeme vektorem $\vec{J}_i$, který vyjadřuje množství látky, které proteče jednotkovou plochou (kolmo ke směru vektoru) za jednotku času. Pokud množství látky vyjádříme v molech, bude jednotkou toku v SI $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a koncentrace mol m^{-3} ; pro hmotnostní vyjádření jsou jednotky $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a kg m^{-3} .

Příčinou difuzního toku je **gradient koncentrace**, který zapisujeme různými symboly

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

(∇ se nazývá „nabla“). Gradient koncentrace je vektor, který míří ve směru zvyšování koncentrace a jehož velikost je úměrná tomu, jak rychle se koncentrace se vzdáleností zvyšuje.

Tok $\vec{J}_i$ látky i je v nejjednodušším případě úměrný gradientu koncentrace,

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

Veličina D se nazývá koeficient difuze (též difuzivita). Její jednotka je $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, ať používáme jednotky založené na látkovém množství nebo hmotnosti.

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? $D_{\text{sacharoza}}(25^\circ \text{C}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Řešení. 110 g cukru v litru odpovídá hmotnostní koncentraci $c_w = 110 \text{ g dm}^{-3} = 110 \text{ kg m}^{-3}$. Gradient koncentrace je $\text{grad } c_w = c_w/l = 550 \text{ kg m}^{-4}$. Difuzivitu převedeme na SI: $D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Tok je tedy $J = D \text{ grad } c_w = 2.86 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Po znásobení plochou $A = 0.3 \text{ cm}^2$ a časem 1 den vyjde množství cukru jako

$$m = JAt = 2.86 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \times 0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \times 24 \times 60^2 \text{ s} = 7.4 \times 10^{-7} \text{ kg} = 0.74 \text{ mg}$$

■

7.5.2 Einsteinova–Smoluchowského rovnice

Zkusme se na empirický první Fickův zákon podívat z hlediska termodynamické síly a molekul. Tok látky je dán střední rychlostí molekul $\vec{v}_i$:

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

Termodynamická síla je gradientem chemického potenciálu⁷:

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

kde jsme použili vztah pro ideální roztok, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i/c^{\text{st}})$, a $\vec{\nabla} \ln c_i = (1/c_i) \vec{\nabla} c_i$ (derivate složené funkce).

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

$$\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{ten}} = -\lambda_i \vec{v}_i$$

kde λ_i je koeficient tření. V ustáleném stavu jsou obě síly v rovnováze,

$$\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{ten}} + \mathcal{F}_i = 0 \quad \text{tj.} \quad \lambda_i \vec{v}_i = \lambda_i \frac{\vec{J}_i}{c_i} = -\frac{k_B T}{c_i} \vec{\nabla} c_i$$

Odvodili jsme první Fickův zákon, jen konstantu nazýváme jinak. Porovnáním s Fickovým zákonem ve tvaru $\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$ dostaneme hledaný vztah mezi (makroskopickou) difuzivitou a (mikroskopickým) koeficientem tření molekuly v prostředí, tzv. **Einsteinovu rovnici** (též Einsteinovu–Smoluchowského):

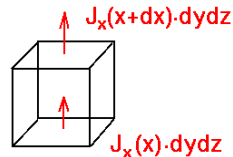
$$D_i = \frac{k_B T}{\lambda_i}$$

Pro velké kulovité molekuly o poloměru R_i v kapalině o viskozitě η platí Stokesův vzorec pro koeficient tření, $\lambda_i = 6\pi\eta R_i$, a proto $\vec{\mathcal{F}}_i = 6\pi\eta R_i \vec{v}_i$, a Einsteinova rovnice přejde na **Einsteinovu–Stokesovu rovnici**

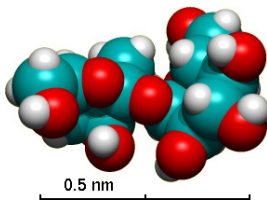
$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}$$

⁷Pamatuj: rozdíl chemických potenciálů = reverzibilní práce, kterou částice vykoná při pohybu z jednoho místa do druhého

Obrázek 7.8: Ploškou $dydz$ proteče do krychličky zespoda $J_x(x)dydz$ látky za jednotku času, horem odteče $J_x(x+dx)dydz$. Rozdíl $J_x(x+dx)dydz - J_x(x)dydz = (\partial J_x/\partial x)dxdydz$



Pro malé molekuly platí jen řádově, protože kapalina není v tomto rozlišení kontinuum a molekula nemusí být kulatá, přesnější je tato rovnice pro větší kulovité koloidní částice.



Příklad. Odhadněte velikost molekuly sacharózy. Viskozita vody je $0.891 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$ při 25°C .

Řešení. Obrácením Einsteinovy–Stokesovy rovnice dostaneme

$$R_i = \frac{kT}{6\pi\eta D_i} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6\pi \times 0.891 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1} \times 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 0.47 \text{ nm}$$

■

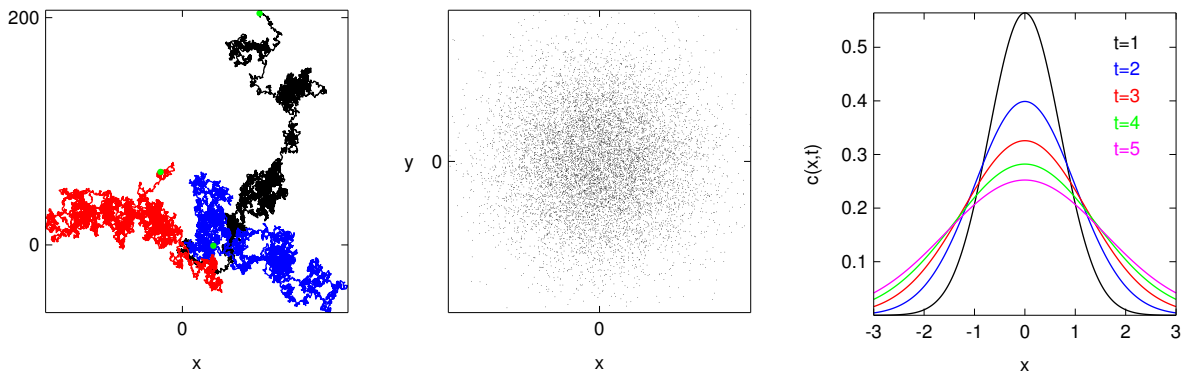
7.5.3 Druhý Fickův zákon

Uvažujme krychličku $dx \times dy \times dz$. Tok ploškou $dydz$ v poloze x (viz obr. 7.8) je malinko jiný než v poloze $x+dx$, to samé platí pro ostatní dva směry. Po sečtení dostaneme změnu látkového množství za jednotku času (rovnici kontinuity)

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} \right) dxdydz + \left(\frac{\partial J_y}{\partial y} \right) dxdydz + \left(\frac{\partial J_z}{\partial z} \right) dxdydz = -D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] dxdydz$$

Protože $n/(dxdydz) = c$, dostaneme tzv. druhý Fickův zákon

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \Delta c_i \quad (7.7)$$



Obrázek 7.9: Brownův pohyb. Vlevo: tři trajektorie začínající v bodě (0,0); koncové body jsou vyznačeny zeleným kolečkem. Uprostřed: koncové body 10 000 trajektorií; Vpravo: závislost koncentrace v ose x na čase ($c(0,0) = \infty$) resp. pravděpodobnosti výskytu (částice je v počátku pro $t = 0$)

kde $\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ se nazývá Laplaceův operátor. Matematici znají tento typ rovnice pod termínem **rovnice pro vedení tepla** (protože teplo se šíří podle stejné rovnice).

7.5.4 Einsteinův vztah

Sledujme nyní trajektorii jedné částice během určitého času, viz obr. 7.9. Představme si, že ten samý experiment provedeme mnohokrát a vždy zaznamenáme koncový bod. Dostaneme „mrak“ bodů. Můžeme se ptát, jak jsou tyto body rozloženy, neboli jaká je hustota pravděpodobnosti, že se za daný čas částice dostane do daného místa. Hustota pravděpodobnosti je ale (skoro) to samé co koncentrace, platí tedy pro ni rovnice vedení tepla (7.7) s tím, že v počátečním čase je částice se 100% pravděpodobností v počátku; je tedy popsána „funkcí“ (přesněji distribucí), jejíž integrál je jednička, je nekonečno

v počátku a nula jinde. Takové „funkci“ se říká Diracova delta-funkce. Snadno se přímým derivováním ověří, že

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

řeší (7.7) v jedné dimenzi a

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

ve třech dimenzích. Tyto funkce jsou normalizované (pro každé t); např. v 1D:

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(x, t) dx = 1$$

K ověření potřebujete znát vzoreček (Gaussův integrál) $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}$, po substituci $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2) dx = (\pi/A)^{1/2}$. Pak také snadno vypočtete

$$\text{1D: } \langle x^2 \rangle = \int x^2 c(x, t) dx = 2Dt, \quad \text{3D: } \langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6Dt} \quad (7.8)$$

Tento výsledek je významný. Znamená, o kolik se v průměru (lépe řečeno „kvadratickém průměru“) posune difundující částice za čas t . Za čtyřnásobek času nalezneme částici v průměru dvakrát tak daleko.

Poznámka. Tento výsledek lze ověřit i pomocí modelu náhodné procházky. Předpokládejme jen jednu dimenzi (osu x). Nechť se za jistý časový krok h částice posune náhodně (v důsledku náhodných nárazů ostatních molekul) o $\Delta x = +(2D)^{1/2}$ (s pravděpodobností $1/2$) a o $\Delta x = -(2D)^{1/2}$ (s pravděpodobností $1/2$). Z tzv. centrální limitní věty známé z matematické statistiky plyne, že po mnoha krocích dostanu to samé Gaussovo rozložení $c(x, t)$ jako výše. Pro uvedené pravděpodobnosti pohybu doleva a doprava dostaneme, že

za čas $2h$ se částice posune o $-2\Delta x$ s pravděpodobností $1/4$, o 0 s pravděpodobností $1/2$ (může se vrátit zprava i zleva) a o $2\Delta x$ s pravděpodobností $1/4$. Obecně ji v čase nh najdeme v poloze $(n - 2k)\Delta x$, $k \in \{0, \dots, n\}$, s pravděpodobností $\binom{n}{k}2^{-n}$. Po troše matematiky dostaneme v limitě $n \rightarrow \infty$ opět Gaussovo rozložení. └

Vzorec (7.8) je vhodný k přímému výpočtu difuzivity v simulacích. Provedeme ještě průměrování přes všechny částice (necht' je jich N stejného druhu) a spočteme veličinu

$$\text{MSD}(t) = \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}(0) - \vec{r}(t)]^2 \quad (7.9)$$

případně ji ještě zprůměrujeme přes několik simulací (či bloků vybraných z jedné simulace). Veličinu vyneseme do grafu, obr. 7.10; difuzivita je směrnice lineární části křivky (po vynechání přechodových jevů na začátku).

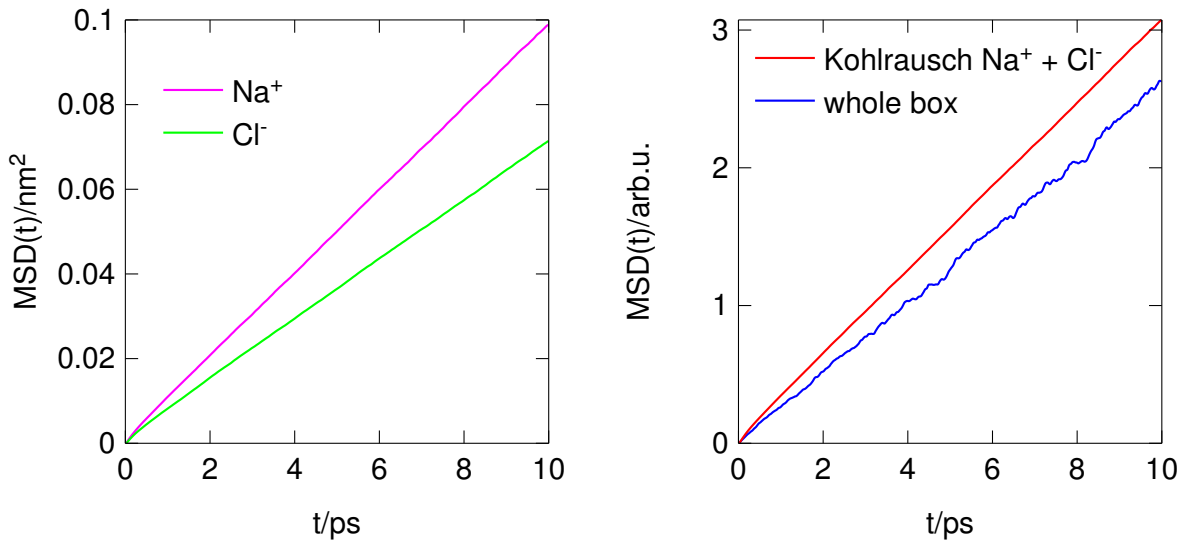
Poznámka. Analogický vztah existuje pro iontovou vodivost. Místo jednotlivých poloh částic ale musíme uvažovat polohy vážené náboji,

$$\text{MSCD}(t) = \frac{1}{6} \left\{ \sum_i q_i [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right\}^2 \quad (7.10)$$

Směrnice křivky je rovna $k_B TV \kappa$, kde κ je měrná vodivost. Zde je součet přes ionty unvití druhé mocniny, protože vodivost je funkcí celé simulační buňky, nikoliv jedné částice. Musíme tedy průměrovat přes několik simulací (bloků), protože bychom neměli dostatečnou statistiku. └

7.5.5 Greenovy–Kubovy vzorce

Existuje ještě jeden přístup, tzv. Greenovy–Kubovy vzorce. Zpravidla se odvozují na základě představy malé poruchy, která ovlivňuje systém vyvíjející se v čase. Např. pro vysvětlení difuze se uvažuje malá síla působící na částici a zapnutá v určitém čase, pro



Obrázek 7.10: Vlevo: střední kvadratické posunutí MSD pro oba ionty v tavenině NaCl; Vpravo: veličina MSCD pro určení vodivosti a součet příspěvků na základě Kohlrauschova zákona (vodivosti získám z difuzivit a jako nezávislé sečtu)

vodivost zapnu elektrické pole ap. Matematickým zpracováním v rámci tzv. teorie lineární odezvy (která leží mimo rozsah těchto skript) pro difuzi vyjde

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \dot{\vec{r}}_i(0) \cdot \dot{\vec{r}}_i(t) \rangle dt \quad (7.11)$$

Dá se ukázat, že vzorce (7.11) a (7.9) jsou ekvivalentní.

Poznámka. Zkusme to pro jednu souřadnici. Integrál totiž snadno vypočteme:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle \dot{x}(0) \dot{x}(t') \rangle dt' = \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle \dot{x}(0) x(t') \rangle]_0^t$$

Z důvodu časové symetrie pohybových rovnic můžeme provést transformaci $t \rightarrow -t$ (znamená změnu také derivace: $\dot{x}(0) \rightarrow -\dot{x}(0)$)

$$[\langle \dot{x}(0)x(t') \rangle]_0^t = \langle \dot{x}(0)x(t) - \dot{x}(0)x(0) \rangle = \langle -\dot{x}(0)x(-t) + \dot{x}(0)x(0) \rangle$$

a posunout čas o t :

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

což jsme měli dokázat. └

Věc v integrálu (7.11) se po normalizaci nazývá rychlostní autokorelační funkce a je zajímavá sama o sobě:

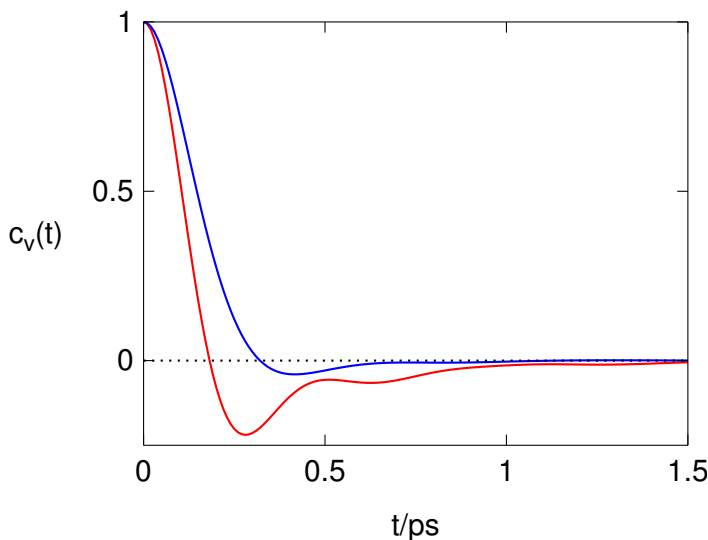
$$c_v(t) = \frac{\langle \dot{x}_1(0)\dot{x}_1(t) \rangle}{\langle \dot{x}_1(0)\dot{x}_1(0) \rangle}$$

Má následující vlastnosti:

- Je sudá (symetrická v čase), $c_v(t) = c_v(-t)$. To vyplývá ze symetrie pohybových rovnic.
- Platí $\dot{c}_v(0) = 0$ (tečna v počátku je rovnoběžná s osou x). To je přímým důsledkem předchozího tvrzení a existence derivací.
- Pro krátké časy je blízka 1, protože částice za krátký čas nestačí změnit (působením ostatních částic) směr letu.
- Po jisté době překmitne do záporných hodnot. To je důsledkem odrazu částice od ostatních. Odraz však není dokonalý, protože ostatní částice se náhodně pohybují, a proto hodnota nedosahuje -1 .
- Platí $\lim_{t \rightarrow \infty} c_v(t) = 0$, tj. po dlouhé době částice zapomene, jakým směrem letěla v čase $t = 0$.

Pamatujte

Vnitřní energii v simulacích získám jako součet střední potenciální a kinetické energie. Tlak je odpověď systému na změnu objemu, buď ji provedu virtuálně a tlak vypočtu numerickou derivací, nebo použiji vzorec s viriálem sil.



Obrázek 7.11: Rychlostní autokorelační funkce kapalného argonu: **teplota 150 K, hustota 1344 kg m^{-3}** , **teplota 120 K, hustota 1680 kg m^{-3}** . Výsledky trajektorie dlouhé 100 ps pro 216 Lennard-Jonesových částic

Veličiny jako entropie, chemický potenciál, Gibbsova energie nelze spočítat přímo ze souřadnic. Chemický potenciál lze spočítat ze střední hodnoty Boltzmannova faktoru energie vložení částice (Widomova metoda). Volnou energii⁸ mohou podobně jako v termodynamice počítat metodou termodynamické integrace přes teplotu, objem či umělý zapojovací parametr. Protože volná energie je dána reverzibilní prací, mohou ji získat integrací síly.

Radiální distribuční funkce (RDF) vyjadřuje pravděpodobnost nalezení atomu v jisté vzdálenosti od jiného atomu normovanou tak, že RDF nekorelovaných částic (ideálního plynu) je

⁸V chemii termínem „volná energie“ rozumíme podle podmínek Helmholtzovu nebo Gibbsovu energii

jedna. Lze ji přímo počítat v simulacích. Analýzou difrakčních obrazců dostanu RDF z experimentu.

Každá veličina vypočtená v simulacích je odhadem zatíženým statistickou chybou (nejistotou). Chyby odhaduji metodou, která bere v úvahu časové korelace naměřených hodnot, např. tím, že data zblokuji a bloky již považuji za nezávislé.

Kinetické veličiny stanovuji buď metodou nerovnovážné MD (NEMD), která odpovídá reálnému experimentu (např. koeficient tepelné vodivosti tak, že udržuji část simulační buňky teplejší a část chladnější), nebo rovnovážnými metodami (provedu jednu rovnovážnou simulaci a použiji vzorce odvozené v teorii lineární odezvy, např. Greenovy–Kubovy; např. z rychlostní autokorelační funkce lze získat difuzivitu).

Kapitola 8

Optimalizace

Často potřebujeme v různých oblastech vědy a techniky stanovit extrém (řekněme, že minimum) složité funkce.

Jako první příklad uveďme tzv. „lineární programování“. To je určení extrému lineární funkce mnoha proměnných za předpokladu platnosti lineárních podmínek (rovností a nerovností). Pro tuto úlohu existují deterministické algoritmy. Úlohy lineárního programování se vyskytují např. v ekonomii (plánování).

Ve vědě a technice bývají úlohy nelineární, často ale popsané reálnými čísly. Úkolem je pak najít minimum reálné funkce mnoha (reálných) proměnných. Příkladem je minimalizace součtu čtverců při fitování, minimalizace Gibbsovy energie (výpočet rovnováhy) pro soustavu mnoha chemických reakcí, minimalizace energie v kvantové teorii. Takové funkce jste studovali v matematice a umíte určit podmínku minima pomocí parciálních derivací. Numericky pro minimalizaci buď použijeme Newtonovu metodu (asi ji znáte pro funkci jedné proměnné, ale lze ji rozšířit pro více proměnných), případně jednodušší (pomalejší ale robustnější) metodu největšího spádu (tak teče voda do údolí; *steepest descent*, *greedy*). Potíží bývá občas tvar takové funkce – dlouhá údolí (např. v případě špatně podmíněné sady parametrů u metody nejmenších čtverců). Pak pomůže metoda konjugovaných gradientů, případně algoritmus améba¹. Všechny tyto algoritmy jsou deterministické (nepoužívají náhodná čísla).

Obvyklý zlozvyk velmi složitých funkcí bývá, že mají mnoho lokálních minim. Výše

¹Nelderův–Meadův simplexový algoritmus

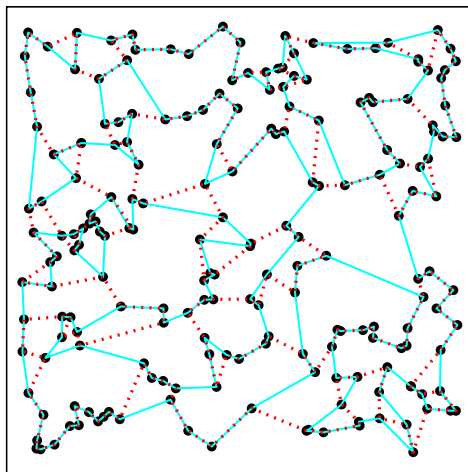
uvedené deterministické metody mohou skončit v některém z nich, zatímco my máme zájem o nejhlubší (globální) nebo alespoň velmi dobré minimum. Příkladem takové úlohy je najít minimum potenciální (příp. Gibbsovy) energie molekuly, např. proteinu (problém sbalování proteinů, *protein folding*).

Nemusíme se omezovat na spojitý prostor proměnných. Mnoho optimalizačních úloh v technice a ekonomii vede k problémům s mnoha minimy. Uvažujme např. problém obchodního cestujícího (*traveling salesman*). V něm má cestující za úkol objet N měst (se známými vzdálenostmi) tak, aby se vrátil zpátky a ujel co nejméně (je to zároveň příklad problému, kdy argumenty funkce k minimalizaci nejsou reálná čísla). Obdobného druhu je problém naskládání různých krabic do kontejnerů dané velikosti a tvaru tak, aby zbylo co nejméně nevyužitého místa (spotřebovalo se co nejméně kontejnerů).

Oba typy problémů jsou „těžké“ v tom smyslu, že k úplnému řešení problému velikosti N (N měst, N atomů v molekule) potřebujeme množství operací závisující exponenciálně na N . Totéž platí pro přesné řešení Schrödingerovy rovnice pro N elektronů.

8.1 Simulované žíhání

Metoda simulovaného žíhání (*simulated annealing*) odpovídá procesu, při kterém se v metalurgii odstraňuje pnutí v (zakaleném) kovu ohřátím na určitou teplotu a pak ochlazením. V simulovaném žíhání molekulu, jejíž minimum energie chceme spočítat, ohřejeme a pak pomalu ochlazujeme, případně provádíme několik takových cyklů. Při pomalém ochlazování mají atomy šanci vyskočit z lokálních minim a skončit ve výhodnějších hlubších minimech. Můžeme použít jak molekulovou dynamiku, tak Monte Carlo. Pokud řešíme nemolekulární úlohu, prohlásíme minimalizovanou funkci za energii a přidáme parametr s významem teplota. Simulační metodou bude zpravidla Metropolisovo Monte Carlo. Naprogramovat takový algoritmus je obvykle jednoduché, výsledky jsou v mnoha případech vyhovující a mnohem lepší, než při použití metody největšího spádu.



Obrázek 8.1: Problém obchodního cestujícího (200 měst náhodně v jednotkovém čtverci) řešený „greedy“ metodou (—), délka trasy $l_{\min} = 12.276$ a simulovaným žiháním (.....), $l_{\min} = 11.084$). Simulace začínají z náhodného pořadí měst, elementárním pohybem je v obou případech záměna dvou náhodně vybraných cest; v „greedy“ metodě je kratší cesta vždy přijata, v simulovaném žihání je použit Metropolisův algoritmus při snižující se „teplotě“

8.2 Parallel tempering (replica exchange)

V této metodě jde o rychlejší překonávání bariér, lze ji však využít i při minimalizaci. Simulujeme několik replik téhož systému pro řadu teplot. Občas dvě sousední repliky prohodíme s tím, že kritérium přijetí změny je podobné Metropolisovu algoritmu. Systém při nízké teplotě by se mohl usadit v okolí lokálních minim. Při použití této metody má větší šanci se dostat z jednoho minima do druhého prostřednictvím replik o vyšší teplotě. Další výhodou může být, že získáme vlastnosti systému pro řadu teplot.

8.3 Genetické algoritmy

Genetické algoritmy patřící pod širší skupinu evolučních algoritmů využívají procesu přírodního výběru, kdy přežijí zdatnější. Místo jedné konfigurace jako v metodě simulovaného žhání uvažují celou „populaci“. Konfiguraci popisují sadou čísel nazývaných „genom“ nebo „jedinec“. Funkce k optimalizaci se zde nazývá „fitness“ nebo „zdatnost“ (až na znaménko – zde maximalizujeme fitness). S genomem provádím několik operací:

1. Narození nového jedince pohlavním rozmnožováním. Vyberu (zpravidla) náhodně (zpravidla) dva jedince a zkombinuji jejich genomy tak, že (zpravidla) náhodně vyberu paralelní bloky z obou a spojím je (crossover).
2. Partenogenetické rozmnožování s náhodnou mutací.
3. Selektce: nejhorší jedince vyřadím.

Bod 1 provádím častěji než bod 2. Selektci provádím tak, abych měl v každém okamžiku dost relativně zdatných jedinců.

Má-li funkce k optimalizaci reálné nebo celočíselné argumenty, je zřejmé, že použití běžně zapsaných čísel v genomu je nevhodné, protože změna jednoho bitu nebo rozseknutí při crossoveru mají jiný účinek podle místa v reálném čísle. Proto se používá tzv. Greyovo kódování, které má tu vlastnost, že dvě přirozená čísla lišící se o jedničku se liší právě v jednom bitu.

Příloha A

Dodatky

A.1 Stirlingův vzorec

Stirlingův vzorec aproximuje logaritmus faktoriálu vztahem

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Odvodíme ho tak, že napíšeme

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i$$

a sumu nahradíme integrálem, který vypočteme metodou integrace po částech (per partes)

$$\sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_0^N \ln x \, dx \stackrel{\text{per partes}}{=} [x \ln x - x]_0^N = N \ln N - N$$

Tato aproximace nám stačí. Pro zvědavce uvádím několik členů asymptotického rozvoje

$$\ln N! \stackrel{\text{asympt.}}{=} N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - + \dots$$