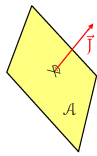


Transportní jevy

1/32
s13/3

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

- Tok (flux) (též zobecněný tok) hmoty, náboje, hybnosti, tepla ...
 \vec{J} = množství dané veličiny přenesené jednotkovou plochou (kolmou k vektoru toku) za jednotku času.
 Jednotky: tok energie/tepla: $J m^{-2} s^{-1} = W m^{-2}$
 proudová hustota: $C s^{-1} m^{-2} = A m^{-2}$
 hmotnostní tok: $kg m^{-2} s^{-1}$
 molární tok (tok látkového množství): $mol m^{-2} s^{-1}$



- Příčina = (zobecněná, termodynamická) síla
 \vec{F} = - gradient jistého potenciálu
 (chemický potenciál, elektrický potenciál vs. teplota, koncentrace)
- V případě malých sil platí přímá úměrnost
 $\vec{J} = \text{konst} \cdot \vec{F}$

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

Druhý Fickův zákon – ukázka

plot/cukr.sh 6/32
s13/3

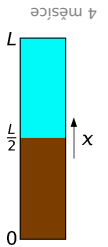
Ukázka. Coca-Colu ve válci (výška sloupce 10 cm) opatrně převrstvíme čistou vodou (10 cm). Za jak dlouho bude koncentrace u hladiny rovna polovině koncentrace u dna?

Pro matematicky zdatné jedince řešení Fourierovou metodou:

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

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

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



Difuze – makroskopický pohled

2/32
s13/3

První Fickův zákon: Difúzní tok \vec{J}_i látky i

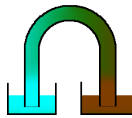
$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$$

je úměrný gradientu koncentrace

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

D_i = koeficient difuze (difuzivita) látky i , jednotky: $m^2 s^{-1}$

Příklad. Trubice tvaru U délky $l = 20$ cm a průřezu $A = 0.3$ cm² má na obou koncích fritu. Jeden konec je ponořen v Coca-Cole (11 hm.% cukru) a druhý v čisté vodě. Kolik cukru prodifunduje za den? $D_{\text{sacharóza}}(25^\circ C) = 5.2 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹.



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

Pro hmotnostní koncentraci (v kg m⁻³) vyjde tok v kg m⁻² s⁻¹

Difuze a Brownův pohyb

traj/brown.sh 7/32
s13/3

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

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

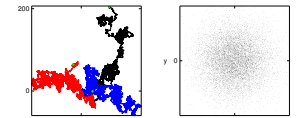
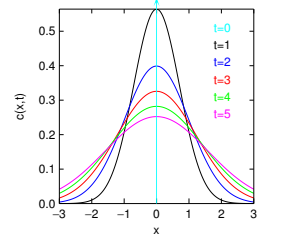
$$3D: c(\vec{r}, t) = n(4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

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

● 1D: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

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

● 3D: $\langle r^2 \rangle = 6Dt$



Difuze – mikroskopický pohled

3/32
s13/3

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

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

Termodynamická síla je minus gradient chemického potenciálu:

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

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

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

$$\vec{F}_i^{\text{tření}} = -f_i \vec{v}_i$$

$f_i^{\text{tření}} \propto$
 v^0 smykové, valivé
 v^1 laminární, mikrosvět
 v^2 turbulентní

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

$$f_i^{\text{tření}} + F_i = 0 \quad \text{tj.} \quad -f_i \vec{v}_i = f_i \vec{v}_i = f_i \vec{F}_i = -\frac{k_B T}{c_i} \vec{\nabla} c_i$$

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

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

Einsteinova-Stokesova rovnice

blend-g che/sucrose 4/32
s13/3

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

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

⇒ Einsteinova-Stokesova rovnice:

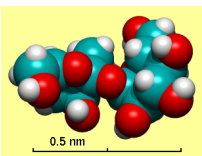
$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} \Rightarrow D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}$$

Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

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

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

Příklad. Odhadněte velikost molekuly sacharózy, $\eta_{\text{voda}}(25^\circ C) = 0.891 \times 10^{-3}$ Pa s, $D_{\text{sacharóza}}(25^\circ C) = 5.2 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹.



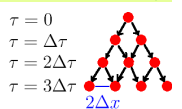
Brownův pohyb jako náhodná procházka

show/galton.sh 9/32
s13/3

(Smoluchowski, Einstein)

za čas Δt se posunu náhodně

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



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

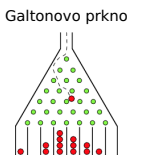
$$\pi(n, k) = \binom{2n}{n-k} 4^{-n}$$

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

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

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

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



Druhý Fickův zákon

5/32
s13/3

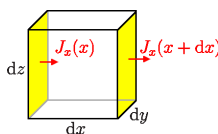
Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem):
 za dt do objemu $dV = dx dy dz$ přiteče:

$$dn = \sum_{x,y,z} [J_x(x) - J_x(x+dx)] dy dz$$

$$= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - \{J_x(x) + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx\}] dy dz$$

$$= - \sum_{x,y,z} \frac{\partial J_x}{\partial x} dx dy dz = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV = -\vec{\nabla} \cdot (-D \vec{\nabla} c) dV$$

$$= D \vec{\nabla}^2 c dV = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c dV$$



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

1D verze (např. v kapiláře):

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

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

Brownův pohyb jako náhodná procházka

show/convol.sh 200000 10/32
s13/3

Odvození s použitím centrální limitní věty:

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

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

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

Einsteinovo odvození

Náhodná procházka v 1 proměnné:
 $\phi(\delta x)$ = hustota pravděpodobnosti, že částice za δt odcestuje o δx

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

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

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

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

Po integraci (liché členy vypadnou, vyšší zanedbáme):

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

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

Disipativní částicová dynamika (DPD)

Pohybové rovnice:

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

kde \tilde{F}_{ij}^C je párová síla (C jako Conservative).
 Disipace rychlosti je ve směru \hat{r}_{ij} (\Rightarrow zachování těžiště):

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

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

$$\tilde{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij}$$

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

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

- $\xi = \xi(t)$ je normovaná Gaussovská síla, $\langle \xi(t') \xi(t) \rangle = \delta(t - t')$
- ω (příp. ω_{ij}) je krátkodosahové, např. $\omega^R(r) = 1 - r/r_{cutoff}$
- $r_{cutoff} \approx$ typická coarse-grained velikost

[ξ] = $s^{-1/2}$

Langevinova rovnice

(Koloidní) částice ve viskózním prostředí + náhodné nárazy:

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

- f = „normální“ (konzervativní) síla - zatížení $f = 0$
- \tilde{f} = koeficient tření; koule: $\tilde{f} = n\pi\eta R$ (Stokes), $n = 4/6$ pro ideálně hladkou/drsnou kouli
- X je **náhodná síla**: pravděpodobnostní rozdělení nezávisí na t , $\langle X(t) \rangle = 0$, $\langle X(t)X(t') \rangle = A \delta(t - t')$

Znásobíme x a upravíme:

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

$$m \ddot{x}x = -\tilde{f}x^2 + Xx$$

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

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

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - k_B T = -\frac{\tilde{f}}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Kinetické veličiny

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

$$\tilde{J}_{\text{látka A}} = -D \nabla C_A$$

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

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

Metody:

- EMD (equilibrium molecular dynamics), simulace v rovnováze např. $D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle / 6t$
- NEMD (non-equilibrium molecular dynamics), simulace pod vlivem vnější síly či poruchy

Langevinova rovnice

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - k_B T = -\frac{\tilde{f}}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

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

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\tilde{f}} + \text{const} e^{-\tilde{f}t/m} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2k_B T}{\tilde{f}}$$

po integraci

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

Zanedbáme „náběh“ pro krátké časy

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

Odvodili jsme znovu Einsteinovu-Smoluchovského rovnici (fyzikální rovnice pro dané T).
Pro použití v simulacích (stochastický termostat) ale potřebujeme vztah pro náhodnou sílu $X(t)$ pro dané T !

Teorie lineární odezvy: statická porucha

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

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

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

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

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

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

což je správně, protože vlastně jen posunujeme minimum potenciálu:

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

Věta o disipaci fluktuací (fluctuation-dissipation theorem)

Langevinova rovnice pro $f = 0$:

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

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

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

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(0) e^{-\frac{\tilde{f}}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t X(t') e^{-\frac{\tilde{f}}{m}(t-t')} dt'$$

$$\dot{x}(0) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^0 X(t) e^{\frac{\tilde{f}}{m}t} dt = \frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t) e^{-\frac{\tilde{f}}{m}t} dt$$

Chceme T ! Střední kinetická energie:

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

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

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

Teorie lineární odezvy: motivace (Green-Kubo)

Difuzivita z MSD v 1D (Einstein):

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

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

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

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

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

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

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

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

MSD = mean squared deviation/displacement

korelační funkce rychlost-rychlost: $c_v(t) = \frac{\langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle}{\langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(0) \rangle}$

Langevinův termostat a Brownovská dynamika

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

- Jako termostat: vzorkuje všechny stupně volnosti (i hybnost v periodických okrajových podmínkách)
- Nezachovává hybnost a těžiště
- Jako Brownovská dynamika: kinetický model implicitního rozpouštění

Disipativní částicová dynamika (DPD)

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

- Skupiny atomů (např. 4 H₂O v silovém poli MARTINI) nahrazeny superčásticí, jejich interakční potenciál vhodně nastavím (empiricky, porovnáním s full-atom simulací).
- Vnitřní pohyby aproximovány náhodnými štyouchanci: Aby toto bylo realistické, musí se zachovávat hybnost (\Rightarrow správné hydrodynamické chování).

Teorie lineární odezvy: principy

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

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

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

Jiný příklad - viskozita:

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

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

Teorie lineární odezvy: časově závislá perturbace

+ 21/32
s13/3

Hamiltonovy rovnice:

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

Porucha (impuls) v čase $t = 0$:

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

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

Příklad: $A = F_1 x_1$ čili $A_{x_1} = F_1$, $A_q = 0$ pro $q \neq x_1$ a $A_p = 0$.

$$\dot{p}_{1,x} = f_{1,x} + F_1 \delta(t)$$

Skoková změna celkové energie \mathcal{H} :

$$\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = \mathcal{H}(q - A_p, p + A_q) - \mathcal{H}(q, p) = \sum \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} A_p + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} A_q \right) = \sum (\dot{p} \cdot A_p + \dot{q} \cdot A_q) \equiv \dot{A}(0)$$

Příklad: $\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = F_1 x_1(0)$ $\begin{cases} > 0 & \text{pro št'ouch ve směru letu částice,} \\ < 0 & \text{pro št'ouch proti směru letu částice} \end{cases}$

A má rozměr energií x čas (Ā(0) je skok v energii), F₁ má rozměr síla x čas = hybnost.

Použití Einsteinova vztahu

26/32
s13/3

Vodivost roztaveného NaCl pomocí EMD:

Teorie lineární odezvy

+ 22/32
s13/3

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

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

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

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

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

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

Příklad: $B = \dot{x}_1$ (pak $\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = F_1 x_1(0)$):

$$\langle \dot{x}_1(t) \rangle_{A\delta(t)} = F_1 \beta \langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle$$

relaxace rychlosti po št'ouchu
 \propto časová korelační funkce rychlost–rychlost

Není to tak jednoduché: korekce

+ 27/32
s13/3

Pro čistou kapalinu ve 3D

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

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

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

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

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

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

Teorie lineární odezvy: Green-Kubo

+ 23/32
s13/3

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

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

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

Příklad:

$$\dot{p}_{1,x} = f_{1,x} + F_1 \Rightarrow \langle \dot{x}_1 \rangle_A = F_1 \beta \int_0^\infty \langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle dt$$

Einstein-Smoluchowski: $f = \frac{\langle \dot{x}_1 \rangle_A}{F_1} = \beta D_1 \Rightarrow D_1 = \int_0^\infty \langle \dot{x}_1(0) \dot{x}_1(t) \rangle dt$

Pro $F_1 = E_x q_1$ dostaneme pohyblivost iontu:

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

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

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

Není to tak jednoduché: korekce

+ 28/32
s13/3

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

SPCE water
 T=298.15 K

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

N	method	tau/ps	Dsim	stderr	Dcorr
250	B	1	2.30	0.06	2.84
250	B	1	2.26	0.07	2.80
2000	B	1	2.49	0.10	2.76
2000	B	1	2.56	0.09	2.83

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

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

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

Green-Kubo → Einstein

+ 24/32
s13/3

● Einstein:

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

$$\int_0^t \langle \dot{X}(0) \dot{X}(t') \rangle dt' = [\langle \dot{X}(0) X(t') \rangle]_0^t$$

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

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

V limitě $t \rightarrow \infty$ pak

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

Např. pro difuzi:

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

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

EMD viskozita

pol4d/Ptxy.sh
+ 29/32
s13/3

Green-Kubo:

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

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

Kupodivu lze použít i diagonální prvky[†]:

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

Není to tak přesné, doporučené míchání:

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

† : přesnější než NEMD
 ‡ : je potřeba P_{ab} (někdy problematické nebo není k dispozici)

[†]Daivis P.J., Evans D.J.: Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane, *J. Chem. Phys.* **100**, 541 (1994)

Elektrická vodivost: NEMD vs. EMD

25/32
s13/3

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

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

Nutno chladit a extrapolovat $\vec{E} \rightarrow 0$

● EMD – Green-Kubo:

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

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

● EMD – Einstein

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

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

NEMD

30/32
s13/3

NEMD = Non-equilibrium molecular dynamics

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

● viskozita:

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

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

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

- korekce, aby celková síla = 0

Navierovy–Stokesovy rovnice pro laminární tok nestlačitelné tekutiny:

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

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

kde $\rho = \sum_i m_i / V$. Řešení:

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

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

Disipace energie:

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

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

