

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

NE: konvekce, turbulence, sálání...

- **Tok** (*flux*) (též zobecněný tok) hmoty, náboje, hybnosti, tepla...:

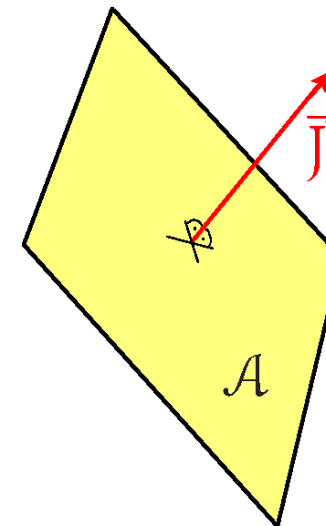
\vec{J} = množství dané veličiny přenesené jednotkovou plochou (kolmou k vektoru toku) za jednotku času.*

Jednotky: tok energie/tepla: $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{W m}^{-2}$,

proudová hustota: $\text{C s}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{A m}^{-2}$,

hmotnostní tok: $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

molární tok (tok látkového množství): $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$



- 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**.

První Fickův zákon: Difuzní 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: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

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

$$110 \text{ g cukru v litru: } c_w = 110 \text{ g dm}^{-3} = 110 \text{ kg m}^{-3}$$

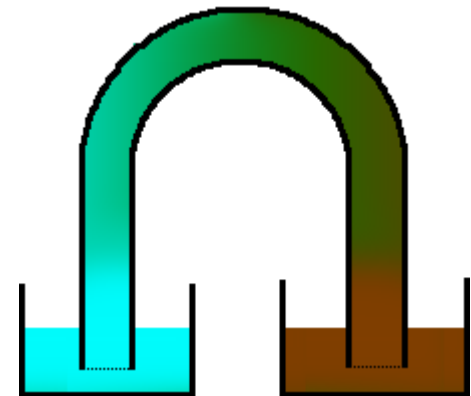
$$\text{grad } c_w = c_w / l = 550 \text{ kg m}^{-4}$$

$$D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$J = D \text{ grad } c_w = 2.56 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$m = J \mathcal{A} t = 2.56 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \times 24 \times 60^2 \text{ s} = 7.4 \times 10^{-7} \text{ kg} = \underline{0.74 \text{ mg}}$$

Pro
hmotnostní
koncentraci
(v kg m^{-3})
vyjde tok
v $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$



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:

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

kde jsme použili vztah pro ∞ zředění, $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(c_i/c^{\text{st}})$.

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

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

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

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

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

též Einsteinova–Smoluchowského rovnice

příklad obecnější „věty o disipaci fluktuací“ (*fluctuation-dissipation theorem*)

Rozdíl chemických potenciálů = reverzibilní práce, kterou musíme vykonat, abychom částici (mol látky) přenesli z jednoho stavu (místa) do jiného

$\mathcal{F}^{\text{tření}} \propto$
 v^0 smykové, valivé
 v^1 laminární, **mikrosvět**
 v^2 turbulentní

$1/f = v/\mathcal{F}^{\text{tření}}$
se též nazývá
pohyblivost

Einsteinova–Stokesova rovnice

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

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

⇒ Einsteinova-Stokesova rovnice:

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

Viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá, difuzivita roste, \approx dle Arrheniova vztahu.

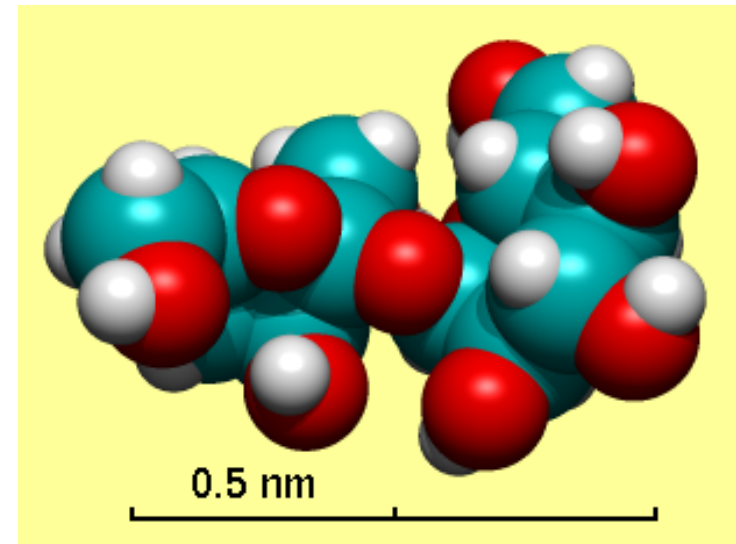
Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

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

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

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

$$R = 0.47 \text{ nm}$$

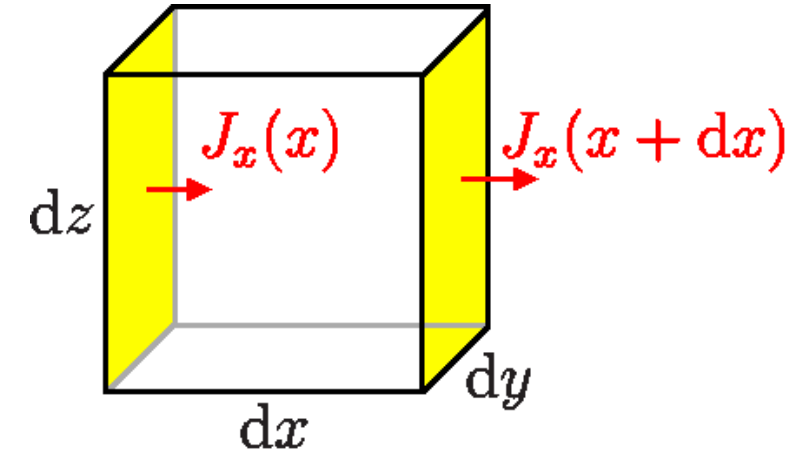


Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem):
za dt do objemu $dV = dx dy dz$ přiteče:

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

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

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



1D verze (např. v kapiláře):

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

Druhý Fickův zákon – ukázka

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?

4 měřice ↗

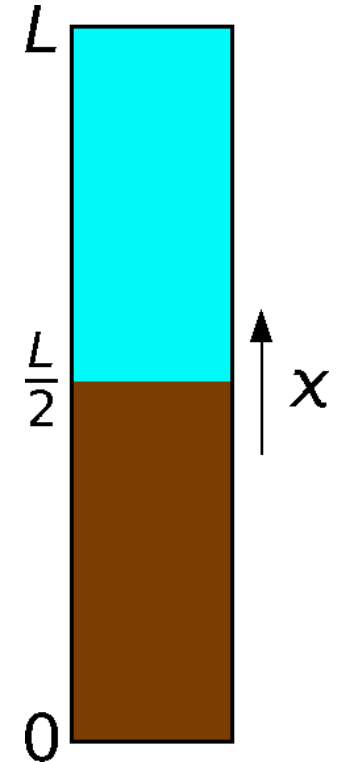
Pro matematicky zdatné jedince řešení Fourierovou metodou:

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

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

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

$$\left. -\frac{1}{3} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{3^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) + \frac{1}{5} \cos\left(\frac{5\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{5^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \dots \right]$$



Difuze a Brownův pohyb

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

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

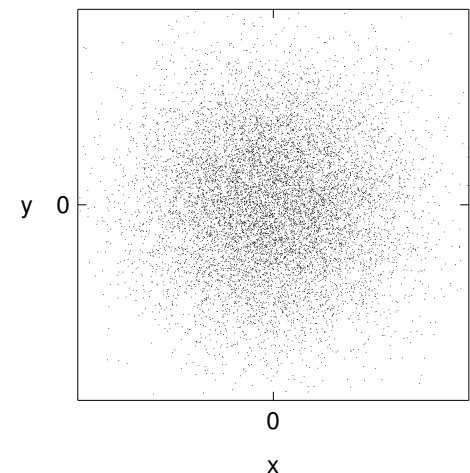
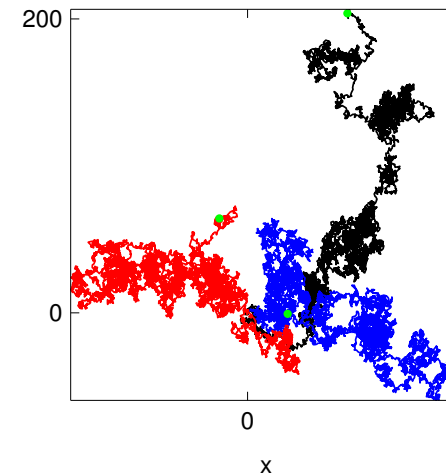
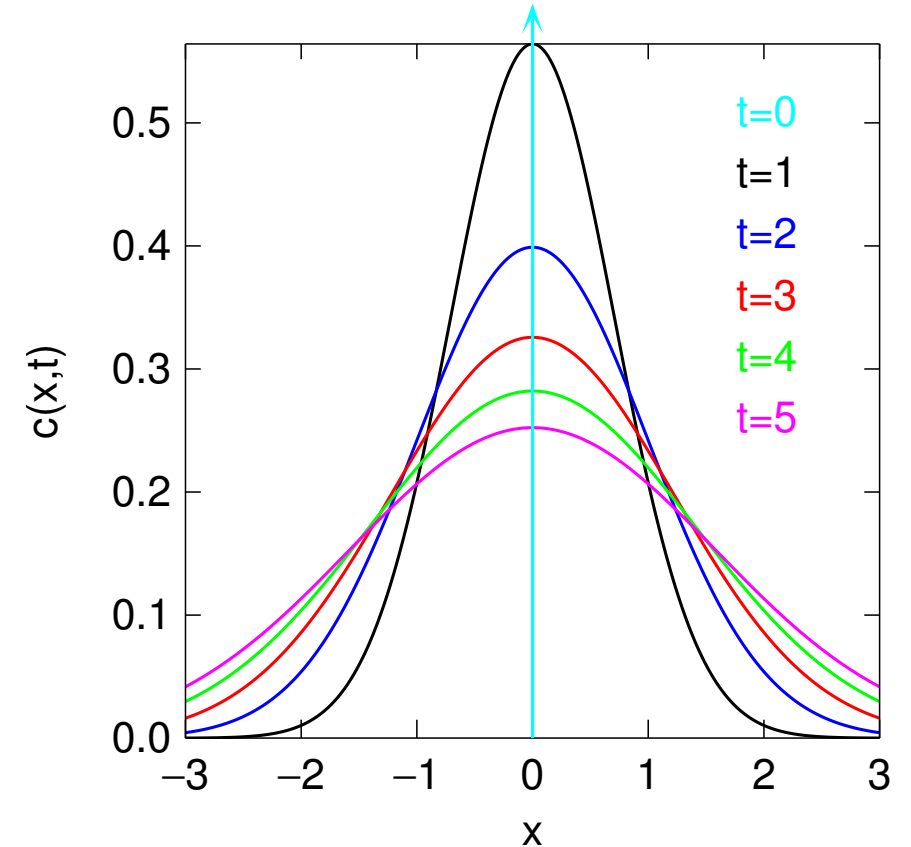
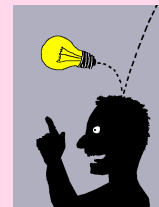
$$3D: c(\vec{r}, t) = n(4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

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

● 1D: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

● 3D: $\langle r^2 \rangle = 6Dt$

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



```
> restart;
> assume(DD>0,t>0);
> c:=exp(-x^2/(4*DD*t))/sqrt(4*Pi*DD*t);
```

$$c := \frac{1}{2} \frac{e^{-\frac{1}{4} \frac{x^2}{DD \sim t \sim}}}{\sqrt{\pi DD \sim t \sim}}$$

normalizace

```
> int(c,x=-infinity..infinity);
```

1

dosazení do rovnice pro vedení tepla

```
> diff(c,t)-DD*diff(c,x,x);
```

$$\frac{1}{8} \frac{x^2 e^{-\frac{1}{4} \frac{x^2}{DD \sim t \sim}}}{DD \sim t \sim^2 \sqrt{\pi DD \sim t \sim}} - \frac{1}{4} \frac{e^{-\frac{1}{4} \frac{x^2}{DD \sim t \sim}}}{(\pi DD \sim t \sim)^{3/2}} - DD \sim \left(-\frac{1}{4} \frac{e^{-\frac{1}{4} \frac{x^2}{DD \sim t \sim}}}{DD \sim t \sim \sqrt{\pi DD \sim t \sim}} + \frac{1}{8} \frac{x^2 e^{-\frac{1}{4} \frac{x^2}{DD \sim t \sim}}}{DD \sim^2 t \sim^2 \sqrt{\pi DD \sim t \sim}} \right)$$

po zjednodušení dá nulu

```
> simplify(%);
```

0

střední posunutí $\langle x \rangle$ je nula

```
> int(c*x,x=-infinity..infinity);
```

0

střední kvadratické posunutí $\langle x^2 \rangle$

```
> int(c*x^2,x=-infinity..infinity);
```

$2 t \sim DD \sim$

```
>
```

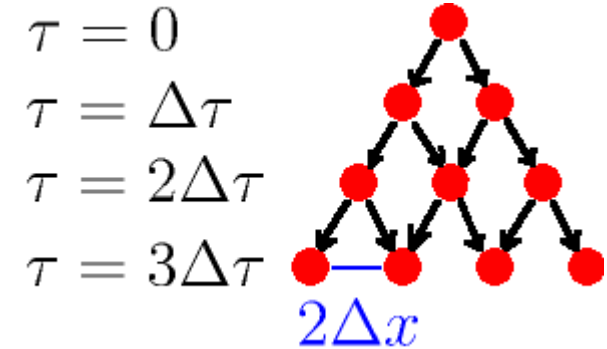

Brownův pohyb jako náhodná procházka

(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

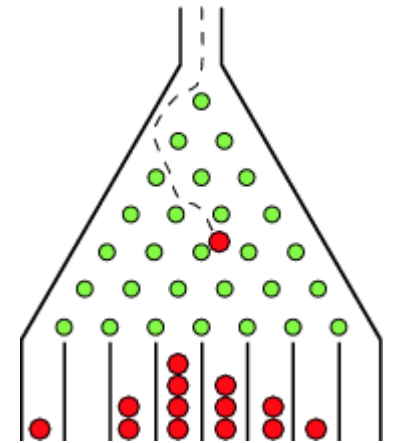
$$\pi(n, k) = \binom{2n}{n-k} 4^{-n}$$

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

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

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

Galtonovo prkno



galton.sh = video + porovnání binomické + Gaussovo (show/gb.sh)

video = <https://www.youtube.com/watch?v=6YDHBFFVlvls>

Brownův pohyb jako náhodná procházka

Odvození s použitím **centrální limitní věty**:

● v jednom kroku: $\text{Var } x \stackrel{\langle x \rangle = 0}{=} \langle x^2 \rangle = \Delta x^2$

● v n krocích (za čas $t = n\Delta t$): $\text{Var } x = n\Delta x^2$

⇒ Gaussovo normální rozdělení se $\sigma = \sqrt{n\Delta x^2} = \sqrt{t/\Delta t}\Delta x$, tj

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

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

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 :

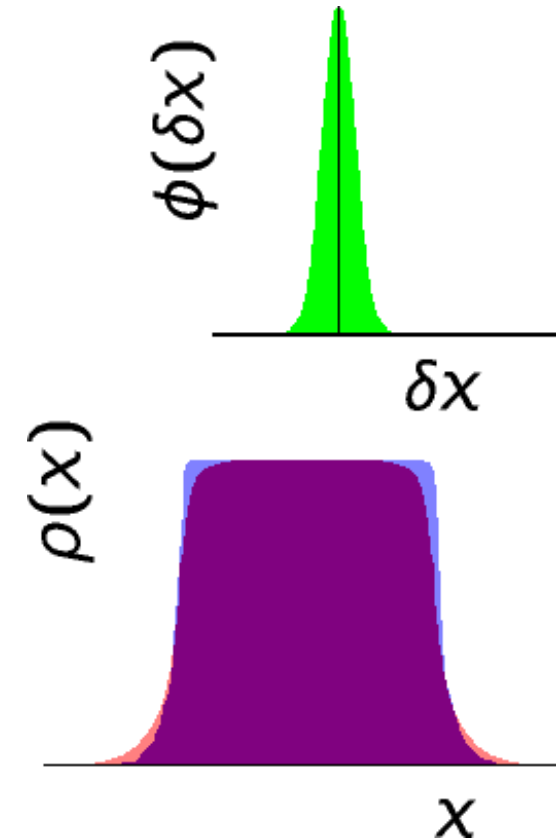
$$\rho(x, t + \delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x + \delta x, t) \phi(\delta x) d\delta x$$

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

Po integraci (liché členy vypadnou, vyšší zanedbáme):

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

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



(Koloidní) částice ve viskózním prostředí + náhodné nárazy:

$$\dot{x} \equiv dx/dt$$

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

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

● f = koeficient tření; koule: $f = n\pi\eta R$ (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:

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

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

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m\dot{x}^2 = -\frac{f}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + Xx$$

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

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

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

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

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

po integraci

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

Zanedbáme „náběh“ pro krátké časy

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

Odvodili jsme znovu Einsteinovu–Smoluchowského rovnici (fyzikální rovnice pro dané T).

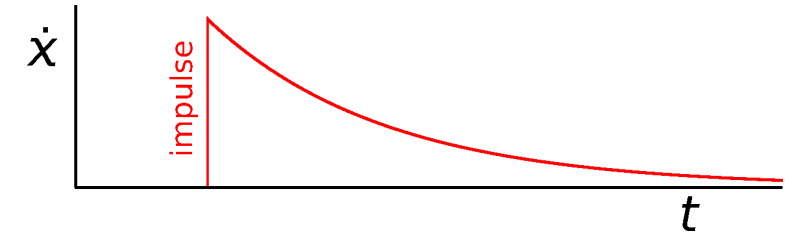
Pro použití v simulacích (stochastický termostat) ale potřebujeme vztah pro náhodnou sílu $X(t)$ pro dané T !

Věta o disipaci fluktuací (fluctuation-dissipation theorem)

14/32
s13/3

Langevinova rovnice pro $f = 0$:

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



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:

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(0)e^{-\frac{f}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t X(t')e^{-\frac{f}{m}(t-t')} dt' \quad \begin{array}{l} t \rightarrow \infty \\ \text{historie} \end{array} \Rightarrow \dot{x}(0) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^0 X(t)e^{\frac{f}{m}t} dt = \frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t)e^{-\frac{f}{m}t} dt$$

Chceme T ! Střední kinetická energie:

$$\begin{aligned} \langle m\dot{x}^2 \rangle &= m \left\langle \left(\frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t)e^{-\frac{f}{m}t} dt \right) \left(\frac{1}{m} \int_0^{\infty} X(-t')e^{-\frac{f}{m}t'} dt' \right) \right\rangle \\ &= \frac{1}{m} \int_0^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt A \delta(t - t') e^{-\frac{f}{m}(t+t')} = \frac{1}{m} \int_0^{\infty} dt A e^{-\frac{f}{m}2t} = \frac{A}{2f} \end{aligned}$$

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

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 rozpouštědla

Disipativní částicová dynamika (DPD)

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

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

Pohybové rovnice:

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

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

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

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

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

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

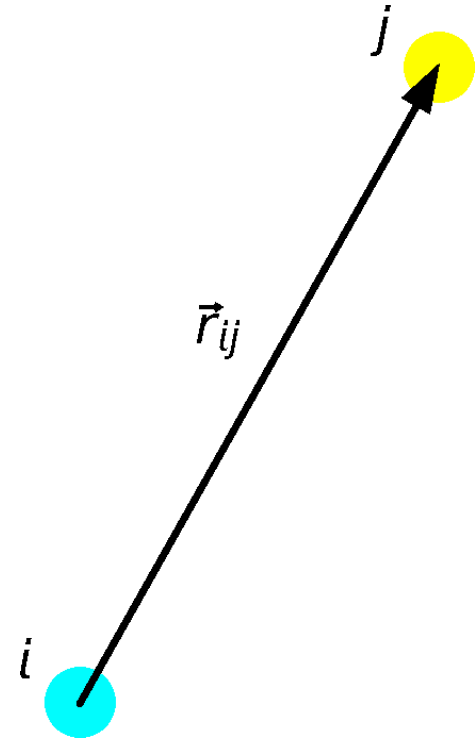
Příslušný “fluctuation-dissipation theorem” je (uvádím bez důkazu):

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

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

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

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



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

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

$$\vec{J}_{\text{látky A}} = -D\vec{\nabla}c_A$$

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

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

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

● přidejme poruchu s energií $\Delta\mathcal{H}$, $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + \Delta\mathcal{H}$

● měřme veličinu B v kanonickém souboru (s poruchou):

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

$$\begin{aligned}\langle B \rangle' &= \frac{\int B \exp(-\beta\mathcal{H}') dpdq}{\int \exp(-\beta\mathcal{H}') dpdq} \approx \frac{\int B \exp(-\beta\mathcal{H})(1 - \beta\Delta\mathcal{H}) dpdq}{\int \exp(-\beta\mathcal{H})(1 - \beta\Delta\mathcal{H}) dpdq} \\ &= \frac{\langle B \rangle - \beta\langle B\Delta\mathcal{H} \rangle}{1 - \beta\langle \Delta\mathcal{H} \rangle} \approx (\langle B \rangle - \beta\langle B\Delta\mathcal{H} \rangle)(1 + \beta\langle \Delta\mathcal{H} \rangle) \approx \langle B \rangle - \beta(\langle \Delta\mathcal{H}B \rangle - \langle \Delta\mathcal{H} \rangle\langle B \rangle) \\ &= \langle B \rangle + \text{Cov}(B, \Delta\mathcal{H}) \stackrel{\langle B \rangle=0}{=} -\beta\langle \Delta\mathcal{H}B \rangle\end{aligned}$$

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

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

což je správně, protože vlastně jen posunujeme minimum potenciálu:

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

Difuzivita z MSD v 1D (Einstein):

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

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

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

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

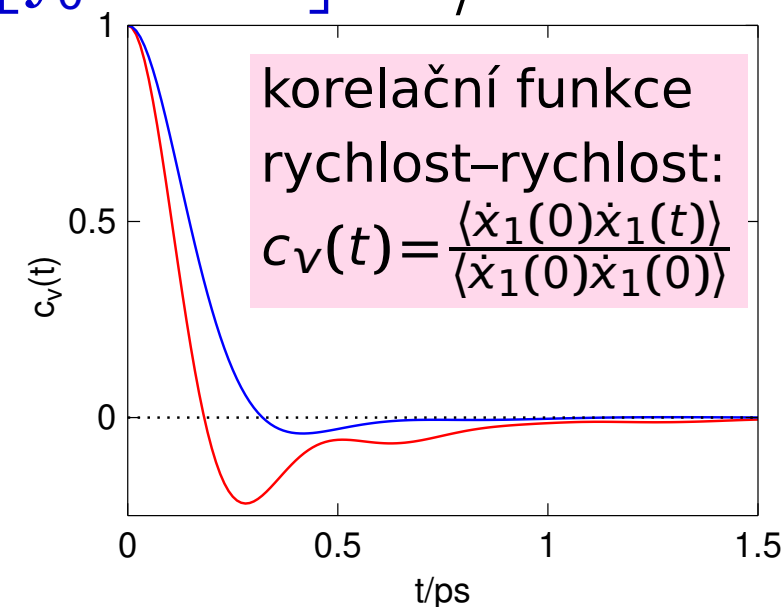
A ovšem nás zajímá limita $t \rightarrow \infty$:

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

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



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

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

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

Jiný příklad – viskozita:

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

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

Hamiltonovy rovnice:

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

Porucha (impuls) v čase $t = 0$:

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

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

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

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

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

Skoková změna celkové energie o:

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

Příklad: $\mathcal{H}_{t>0} - \mathcal{H}_{t<0} = \mathcal{F}_1 \dot{x}_1(0) \begin{cases} > 0 & \text{pro št'ouch ve směru letu částice,} \\ < 0 & \text{pro št'ouch proti směru letu částice} \end{cases}$

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

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

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

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

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

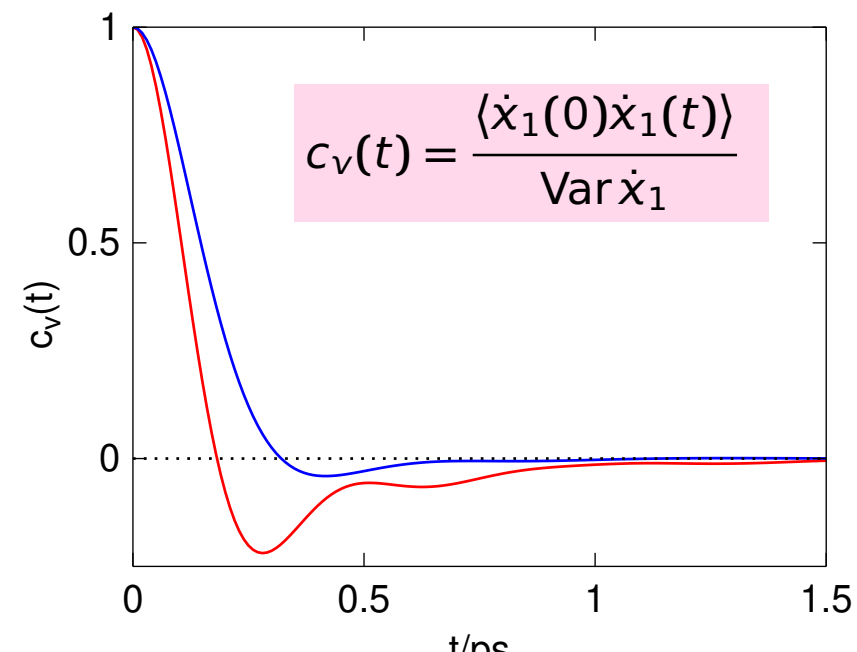
kde střední hodnota vpravo je přes finální systém s energií $\mathcal{H}_{t>0}$ (kanonický neporušený)

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

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

relaxace rychlosti po šťouchu

\propto časová korelační funkce rychlost–rychlost



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

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

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

Příklad:

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

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

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

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

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

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

● Einstein:

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

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

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

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

V limitě $t \rightarrow \infty$ pak

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

Např. pro difuzi:

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

● Einstein $2tD = \frac{1}{3} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle$

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

- 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 $t^{-3/2}$)

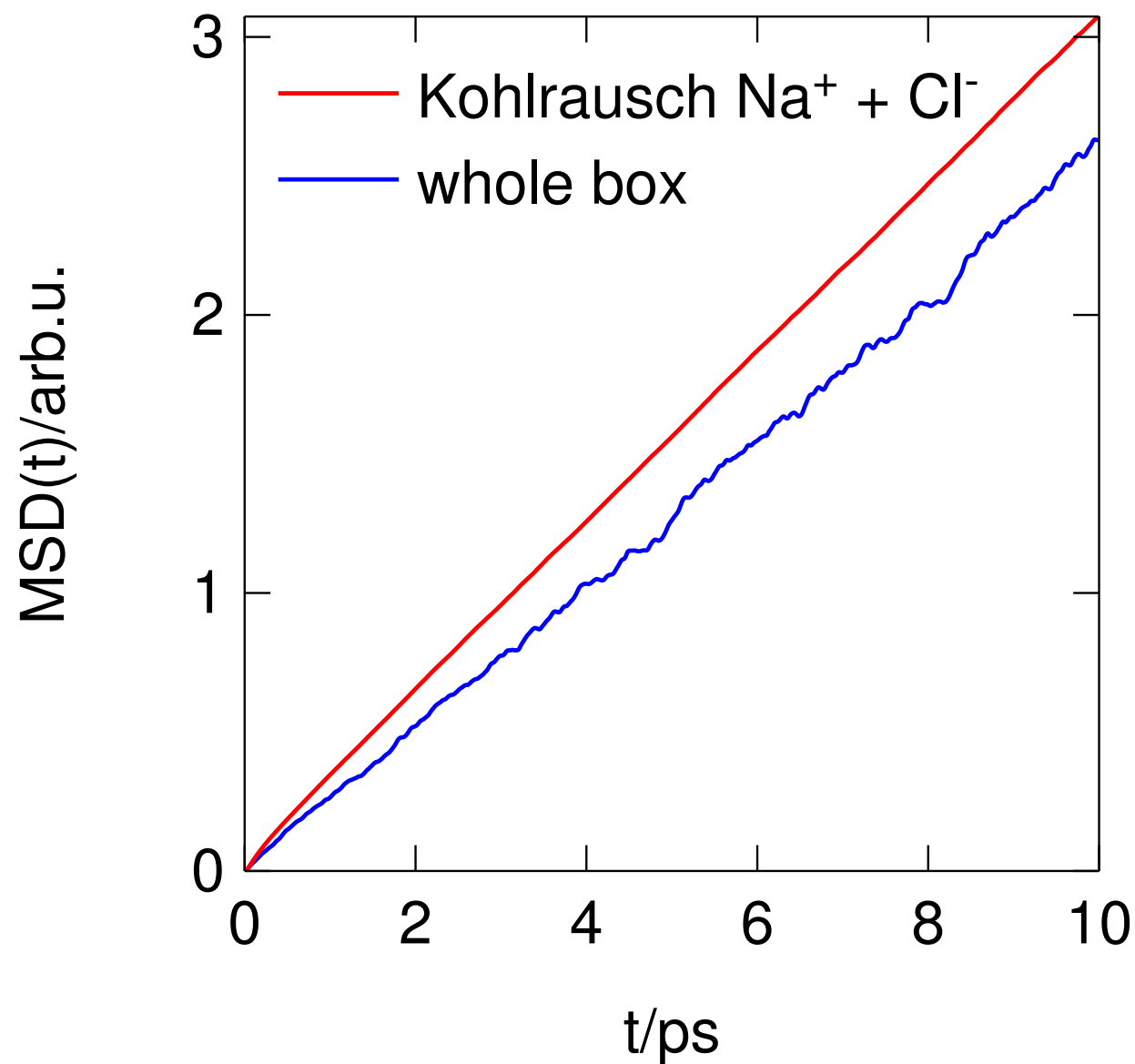
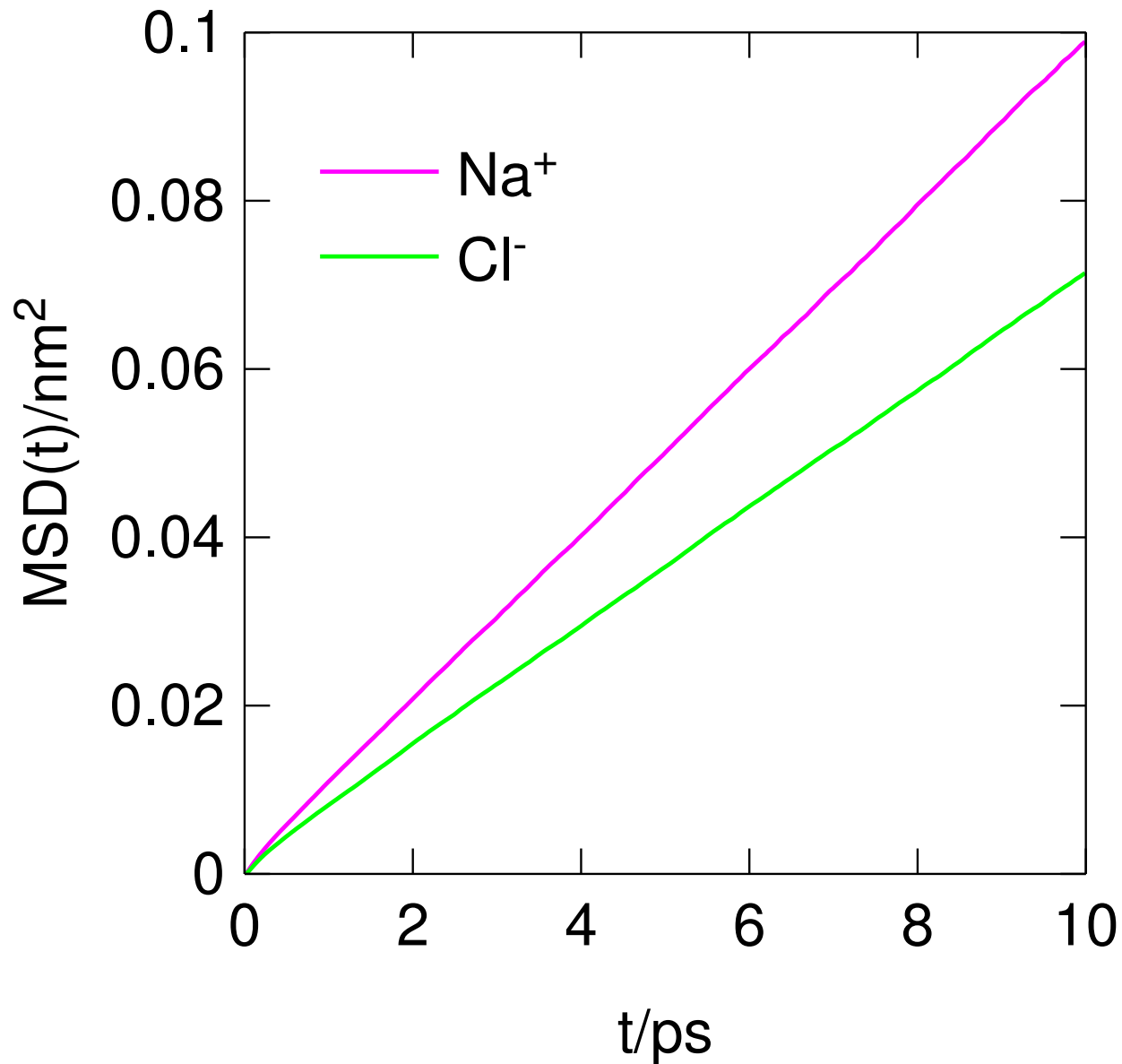
- EMD – Einstein

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

Analýza v (překrývajících se) blocích různé délky, extrapolace

Einsteinova relace pro viskozitu není známa

Vodivost roztaveného NaCl pomocí EMD:



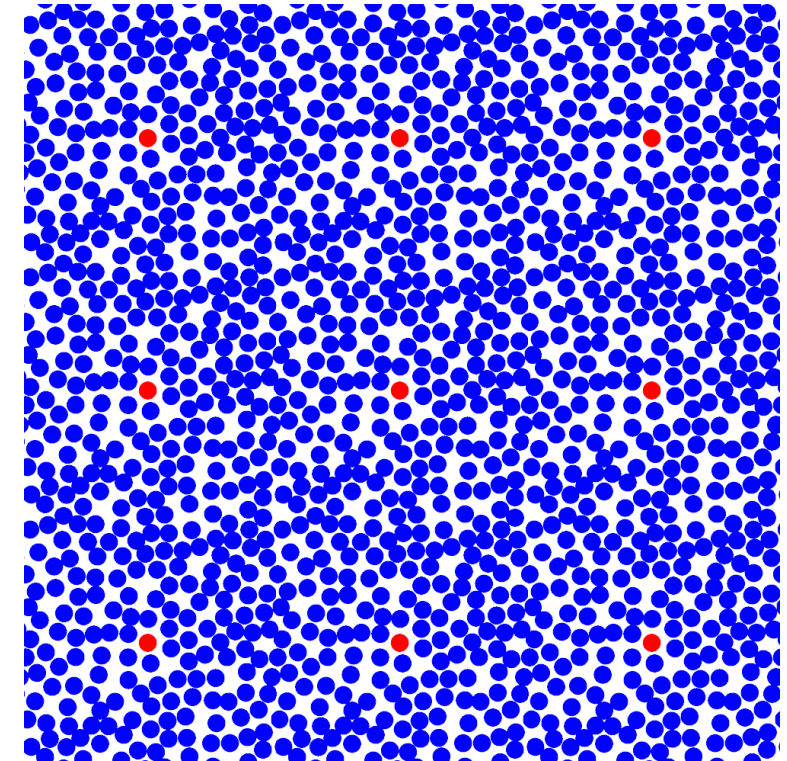
Pro čistou kapalinu ve 3D

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

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

kde $R = k_{\text{B}}T/6\pi\eta D$

- 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

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

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

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

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

SPCE water
^^^^^^^^^^
T=298.15 K

```
=====
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:

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

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

Kupodivu lze použít i diagonální prvky[†]:

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

Není to tak přesné, doporučené míchání:

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

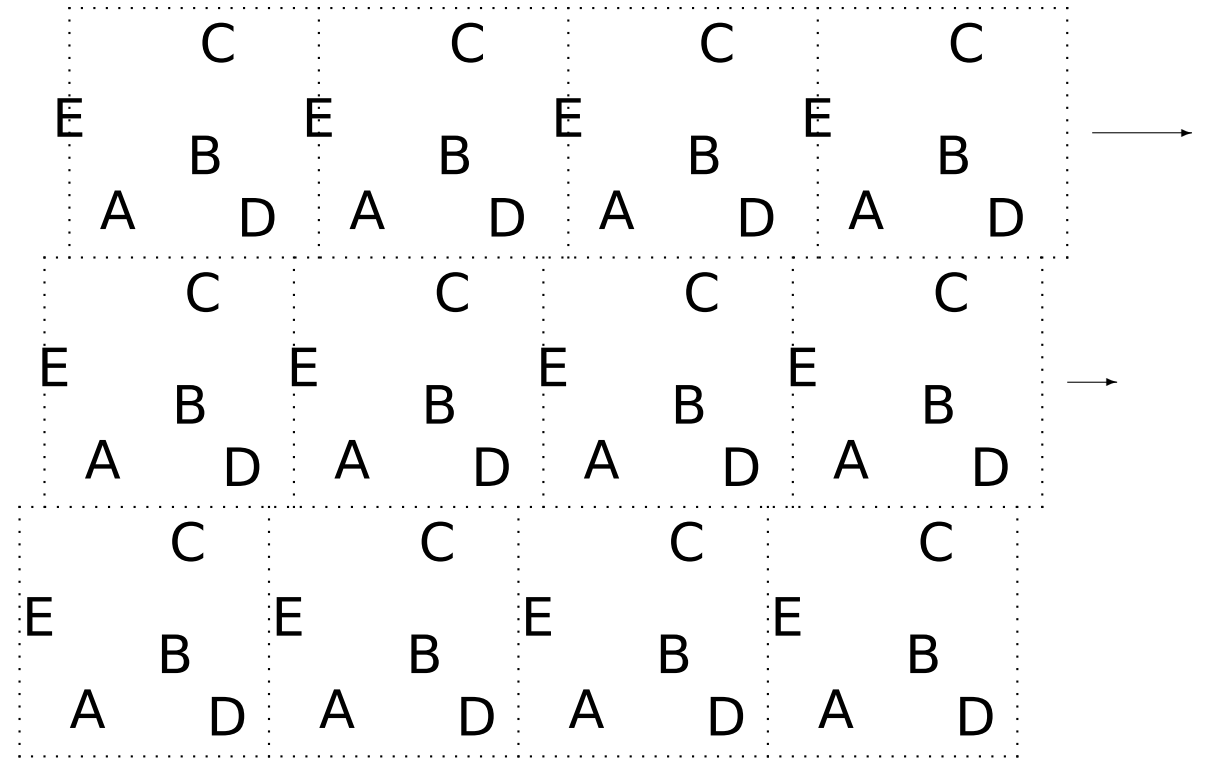
⊕ : přesnější než NEMD

⊖ : 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)

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:

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

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

kde $\rho = \sum_i m_i / V$. Řešení:

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

Z profilu rychlosti $\vec{v}(z)$ spočteme 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

