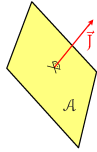


Transportní jevy

1/35
s13

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

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

$$J = \text{konst} \cdot \vec{F}$$

*Názvoslovní se liší obor od oboru. Někdy **tok** je definován jako integrální (extenzivní) veličina = vše co projde danou plochou (přířezem), výše definovaná diferenciální veličina (vektor) se pak nazývá buď **hustota toku** (flux density) nebo **intenzita toku**.

Druhý Fickův zákon – ukázka

[plot/cukr.sh] 6/35
s13

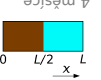
Ukázka. Coca-Cola ve válci (výška sloupce 10 cm) opatrně převrstvíme čistou vodou (10 cm). Za jak dlouho bude koncentrace u hladiny rovna polovině koncentrace u dna?

Pro matematicky zdatné jedince řešení Fourierovou metodou:

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

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

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



Difuze – makroskopický pohled

2/35
s13

První Fickův zákon: Difúzní tok J_i látky i

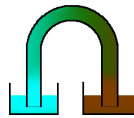
$$J_i = -D_i \nabla c_i$$

je úměrný **gradientu koncentrace**

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Difuze a Brownův pohyb

[traj/brown.sh] 7/35
s13

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):

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

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

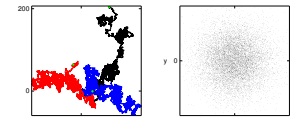
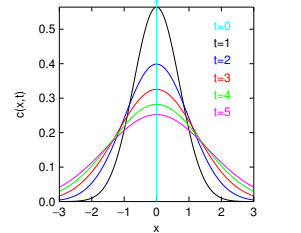
Reinterpretace: α pravděpodobnost nalezení jedné částice, je-li v $t = 0$ na ploše $x = 0$ v bodě $\vec{r} = (0, 0, 0)$

1D: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

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

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

Brownův pohyb: <https://www.youtube.com/watch?v=gPMVAAnij88>



Difuze – mikroskopický pohled

3/35
s13

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

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

Termodynamická síla je minus gradient chemického potenciálu:

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

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

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

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

$F_i^{\text{tření}} \propto$
 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,

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

Porovnáním s $J_i = -D_i \nabla c_i$ 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] 4/35
s13

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

$$f_i = 6\pi\eta R_i$$

\Rightarrow Einsteinova-Stokesova rovnice:

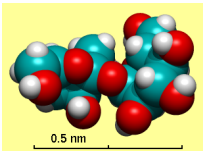
$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} \Rightarrow D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}$$

Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

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

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

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



Brownův pohyb jako náhodná procházka

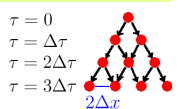
[show/galton.sh] 9/35
s13

(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

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

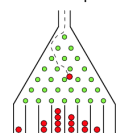
Galtonovo prkno

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

5/35
s13

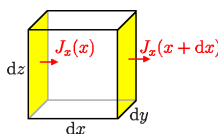
Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem):
 za dt do objemu $dV = dx dy dz$ přiteče:

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

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

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

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



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

1D verze (např. v kapiláře):

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

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

Brownův pohyb jako náhodná procházka

[show/convol.sh 200000] 10/35
s13

Odvození s použitím **centrální limitní věty**:

v jednom kroku: $\text{Var } x^{(x)=0} = \Delta x^2$

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

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

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

Einsteinovo odvození 11/35 s13

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 :

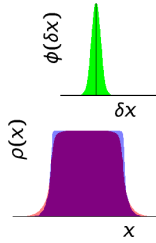
$$\rho(x, t + \delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x + \delta x, t) \phi(\delta x) d\delta x$$

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

Po integraci (liché vypadnou, vyšší zanedbáme):

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

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



Disipativní částicová dynamika (DPD) 16/35 s13

Pohybové rovnice:

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

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

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

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

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

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

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

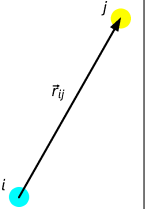
$$\omega^D = [\omega^R]^2, \quad \sigma = 2k_B T f$$

• $\xi = \xi(t)$ 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

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



Langevinova rovnice 12/35 s13

(Koloidní) částice ve viskózním prostředí + náhodné nárazy:

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

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

• ζ = koeficient tření; koule: $\zeta = n \pi \eta R$ (Stokes), hladká | drsná: $n = 4|6$

• X je **náhodná síla**: $\langle X(t) \rangle = 0$, $\langle X(t) X(t') \rangle = A \delta(t-t')$

Položíme $f = 0$, znásobíme x a upravíme:

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

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

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

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

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

Fokkerova-Planckova rovnice 17/35 s13

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

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

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

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

Změna v čase: tok pravděpodobnosti 4 stěnami A

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

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

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

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

Langevinova rovnice 13/35 s13

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

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

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

po integraci a zanedbání „náběhu“ pro krátké časy

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

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!

DPD: odvození 18/35 s13

Fokkerova-Planckova rovnice:

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

a rozšíříme na N částic ve 3D:

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

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

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

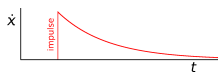
Nejsložitější je poslední člen: představme si jen „difuzi v p “ (bez párových sil) způsobenou náhodnou silou. Pak je to vlastně 2. Fickův zákon, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2}$, viz Einsteinovo odvození.

(chtělo by pořádně přepočítat)

Věta o disipaci fluktuací (fluctuation-dissipation theorem) 14/35 s13

Langevinova rovnice pro $f = 0$:

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



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

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

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

Chceme T! Střední kinetická energie:

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

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

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

DPD: odvození 19/35 s13

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

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

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

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

• Tedy požadují $\mathcal{L}^{D+R} \rho = 0$, splněno pro $\omega^D = [\omega^R]^2$, $\sigma^2 = 2k_B T f$

Pozn.: ta 2 je tam proto, že $\left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \mathcal{H}$ dá 2x ten samý člen $\vec{v}_i - \vec{v}_j$

(chtělo by pořádně přepočítat)

Langevinův termostat a Brownovská dynamika 15/35 s13

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) 20/35 s13

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

• Skupiny atomů (např. 4 H₂O) nahrazeny superčásticí, jejíž interakční potenciál vhodně nastavíme (empíricky, porovnáním s full-atom simulací)

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

Kinetické veličiny 20/35 s13

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

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

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

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

Metody:

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

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

Teorie lineární odezvy: statická porucha

21/35
s13

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

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

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

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

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

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

což je správně, protože vlastně jen posouváme minimum potenciálu:

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

Teorie lineární odezvy: Green-Kubo

+ 26/35
s13

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

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

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

Příklad:

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

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

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

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

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

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

Teorie lineární odezvy: motivace (Green-Kubo)

22/35
s13

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

Green-Kubo → Einstein

+ 27/35
s13

- Einstein:

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

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

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

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

V limitě $t \rightarrow \infty$ pak

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

Např. pro difuzi:

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

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

Teorie lineární odezvy: principy

23/35
s13

- 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):

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

Jiný příklad – viskozita:

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

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

Elektrická vodivost: NEMD vs. EMD

28/35
s13

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

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

Nutno chladit a extrapolovat $E \rightarrow 0$

- EMD – Green-Kubo:

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

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

- EMD – Einstein

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

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

Teorie lineární odezvy: časově závislá perturbace

+ 24/35
s13

Hamiltonovy rovnice:

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

Porucha (impuls) v čase $t = 0$:

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

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

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

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

Skoková změna celkové energie o:

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

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

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

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

Použití Einsteinova vztahu

29/35
s13

Vodivost roztaveného NaCl pomocí EMD:

Teorie lineární odezvy

+ 25/35
s13

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

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

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

Není to tak jednoduché: korekce

+ 30/35
s13

Pro čistou kapalinu ve 3D

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

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

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

- čistá kapalina: stanovit viskozitu a 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.

Není to tak jednoduché: korekce

+ 31/35
s13

```

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

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

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

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

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

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

NEMD viskozita

+ 34/35
s13

- 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:

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

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

kde $\rho = \sum_i m_i / V$. Řešení:

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

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

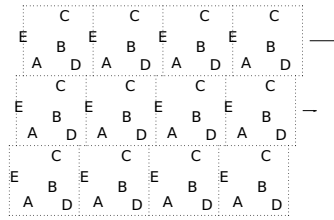
NEMD

32/35
s13

NEMD = Non-equilibrium molecular dynamics

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

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



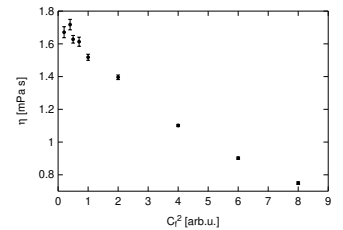
NEMD viskozita

{pol4d/shear.sh} 35/35
+ s13

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 pomoci termostatu (typicky: Berendsen) chladit
- extrapolace $C_f \rightarrow 0$ nutná
- méně přesné než Green-Kubo
- nepotřebuji tensor tlaku



EMD viskozita

{pol4d/ptxy.sh} 33/35
+ s13

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)

¹ Davis P.J., Evans D.J.: Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane, *J. Chem. Phys.* **100**, 541 (1993)