

OSA B

MOLEKYYLIDYNAMIIKAN SIMULOINTI

1. JOHDANTO

Molekyylidynamiikan (MOLDY) simuloinneissa tarkastellaan atomijoukkoa, jonka *dynamiikka* eli *aikaevoluutio* ratkaistaan klassisen mekaniikan liikeyhtälöistä. Tarkasteltavat atomit voivat muodostaa molekyylejä, kiteen tms. ja koko systeemi voi olla makroskooppisesti yhdessä tai useammassa faasissa: kiinteä, neste tai kaasu. Tällöin systeemissä on oltava $100 - 10^6$ atomia, jotta se olisi statistisesti riittävä edustamaan makroskooppisia ominaisuuksia systeemeissä, joissa tyypillisesti on luokkaa 10^{23} atomia.

Toisaalta tarkasteltava systeemi voi olla vain muutaman atomin *klusteri* eli *rypäs*. Muutamien atomien muodostamia klustereita voidaan nykyisin tuottaa esim. atomisuihkuissa laboratorio-olosuhteissa. Mallinnuksessa klustereita voidaan käyttää myös suurempien systeemien paikallisten ilmiöiden kuvaamisessa atomitasolla. Tällaisia ovat esim. pintareaktiot, atomien ja ionien törmäykset, joissa yksittäistenkin atomien dynamiikka voi olla tapahtuman kannalta oleellinen.

Molekyylidynamiikkaa simuloimalla voidaan selvittää, mitä todella tapahtuu atomitasolla, edellisten lisäksi esim. seoksissa, olomuodon muutoksissa, aineiden väsymisessä ja murtumisessa, välipinnoilla (interface) ja pinnoilla (surface), epitaktisessa kasvussa, sulamisessa ja karkeutumisessa. Tällaisia asioita on äärimmäisen vaikea selvittää puhtaasti kokeellisin tai teoreettisin menetelmin.

2. KLASSILLINEN DYNAMIIKKA

Dynamiikka voidaan johtaa kappaleiden ominaisuuksista, niiden välisistä vuorovaikutuksista ja liikeyhtälöistä. Atomeja kuvataan tavallisesti massapisteillä, jolloin tärkeimpiä ominaisuuksia ovat **massat ja varaukset**. Vuorovaikutukset taas kuvataan ominaisuuksista riippuvilla potentiaalifunktioilla tai *potentiaalienergiahyperpinnoilla* (potential energy hypersurface, PES), joiden perusteella liikeyhtälöt on kirjoitettavissa.

Klassillisessa molekyylidynamiikassa atomeja tarkastellaan *Born–Oppenheimer-approksimaatioissa* siinä mielessä, että **elektronien**, jotka pääosan atomien välisistä vuorovaikutuksista aiheuttavat, **ajatellaan seuraavan ytimien liikkeitä ilman viivettä ja kvanttiilansa säilyttäen**. Elektronien dynamiikkaa ei tarkastella eksplisiittisesti, vaan elektronien (tavallisesti perustilan) energetiikka kussakin ydinkonfiguraatioissa sisältyy potentiaalifunktioihin. Siten implisiittistä energian vaihtoa elektronien ja ytimien dynamiikan välillä ei potentiaalifunktioissa tavallisesti ole. Tällaista atomien (ytimien) dynamiikkaa sanotaan *adiabaattiseksi* tai tapahtuvan *Born–Oppenheimer-pinnalla*. Tällaista tyyppiä olevat PESit ovat aina periaatteessa laskettavissa *ab initio* tai *semiempiirisillä elektronirakennelaskumenetelmillä* elektronien Schrödingerin yhtälöstä.

2.1. Vuorovaikutuspotentiaalit

Kuten kappaleessa A-5.3 todettiin, potentiaalifunktion (PES) lauseke hiukkasten muodostamalle systeemille voidaan kirjoittaa muotoon

$$U = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (2.1.1)$$

missävuorovaikutukset riippuvat vain atomien paikoista \mathbf{r}_s ; $s = i, j, k, \dots$, jos se ei riipu atomien nopeuksista. Merkittävimmät tässä ovat kaksi ensimmäistä summaa, ulkoiset vuorovaikutukset ja hiukkasten väliset *paripotentiaalit*. **Yleensä**

$$u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = u_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \equiv u_2(r_{ij}). \quad (2.1.2)$$

Kappaleessa A-5.3 esitettiin myös jo tavallisimmat paripotentialit, Lennard–Jones 12–6, Morse-, kovien pallojen, pehmeiden pallojen ja suorakulmainen potentiaali.

Kehitelmän (2.1.1) kaksi ensimmäistä termiä, siis paripotentialit, ovat riittäviä tavallisesti vain vapaiden atomien ja kaksiatomisten molekyylien (kaasut) sekä jalokaasujen kiinteän faasin tapauksessa. Merkittävimpiä kolmen atomin termejä on sidoksen välisestä kulmasta φ riippuva potentiaali

$$u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = u_3(f(\varphi)), \quad (2.1.3)$$

jolla voidaan suosia jotakin tiettyä *sidoskulmaa* (bond angle). Esimerkiksi

$$f(\varphi) = \cos(n\varphi) \quad (2.1.4)$$

suosii lineaarista rakennetta ($\varphi = 180^\circ$), jos $n = 1$, ja suoraa sidoskulmia ($\varphi = 90^\circ$), jos $n = 2$.

Neljän atomin termeistä merkittävin on tavallisesti *diedri-kulmasta* (dihedral angle) riippuva potentiaali

$$u_4(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) = u_4(f(\phi)). \quad (2.1.5)$$

Tämän tapaisia kolmen ja neljän atomin potentiaaleja on useita yleisessä käytössä. Yhteistä niille on se, että niiden parametrit on sovitettu kokeellisiin havaintoihin. Siten ne ovat siis *empiirisiä* luonteeltaan.

Myöskään kiinteiden aineiden, esim. metallien ja puolijohteiden, tapauksessa paripotentialit eivät ole riittäviä. Seuraavat ominaisuudet esim. tulevat aina mallin ominaisuuksiksi väärin rajoituttaessa paripotentialeihin:

- Cauchyn relaatio kimmokertoimille on voimassa, $c_{12} = c_{44}$, mutta esim. kullalle, Au: $c_{12} = 3.7 c_{44}$.
- vakanssin muodostumisenergia on yhtäsuuri kuin koheesioenergia atomia kohti, $E_v^f = E_c$, mutta esim. Au: $E_v^f = 1/4 E_c$.
- sulamispiste on korkea, $T_m \approx 0.1 E_c / k_B$, mutta esim. Au: $T_m \approx 0.03 E_c / k_B$.
- heksagonaalinen kiderakenne ei ole koskaan stabiili.

Seuraavassa esitetään muutamia tapoja, joilla on kuvattu "menestyksekkäästi" kiinteän aineen atomien kokemia vuorovaikutuksia.

Atomien välistä Coulombin potentiaalia voidaan approksimoida esim. seuraavasti. Kuvataan atomien elektroniverhoja pallonmuotoisilla (r_c) homogeenisilla varausjakautumilla (ρ_c), joiden keskipisteissä ytimet ovat, tai Gaussin jakautuman mukaisilla pallosymmetrisillä elektronivarauksilla

$$\rho_\gamma(r) = \rho_0 \exp(-r^2/\gamma^2) \quad (2.1.6)$$

samalla tavoin. Tällöin elektronien kokonaisvaraus on

$$N_c = 4/3 \pi r_c^3 \rho_c \quad \text{tai} \quad N_\gamma = 4 \pi \gamma^3 \rho_0, \quad (2.1.7a,b)$$

jotka on normitettava ytimen varauksen Q suuruisiksi, jotta atomi olisi neutraali.

Tällaisista varausjakautumista saadaan atomien välinen Coulombin paripotentiali lausekkeesta

$$u_C(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.1.8)$$

missä $\rho_i(\mathbf{r})$ käsittää nyt atomin i sekä ydin- että elektroni-varauksen. Tämä potentiaali on pääasiassa repulsiivinen, mutta siinä on myös attraktiivinen osa.

Ionisissa systeemeissä, joissa atomien polarisaatio on merkittävää, voidaan atomien ja ionien elektroni- ja ydinvaraukset kytkeä yhteen harmonisella voimalla. Sillä tavoin voidaan atomien polarisoituvuutta mallintaa yksinkertaisella tavalla.

"Embedded-atom-method" (EAM)

Yksinkertaisissa metalleissa atomien voidaan ajatella olevan "upotettuina" johde-elektronivaraukseen, mitä kokonaisuutena voidaan kuvata kollektiivisen ja attraktiivisen momentin kappaleen potentiaalilla avulla. Yhden atomin kannalta potentiaalis- ja attraktiivinen osa on attraktiivinen ja lineaarinen osa. Kun atomin ytimen kohdalle naapuriatomeista tuleva taustavarauksen lasketaan ja otetaan huomioon em. tavalla sekä lisätään tähän edellä määritelty Coulombin paripotentiali, kutsutaan menetelmää EAM:ksi.

Tällaisen potentiaaliparametrit voidaan sovittaa kokeellisiin hilavakioon, lämpölaajenemiskertoimeen, puristusmoduliin, yms., jolloin tuloksena on empiirinen potentiaali. EAM toimii parhaiten yksinkertaisten metallien tapauksessa. Toinen saman tapainen kiinteiden aineiden ja pintailmiöiden simulointiin soveltuva potentiaali on ns. effective-medium-theory (EMT).

Puolijohteissa, joissa suuntautuneet kovalenttiset sidokset ovat merkittäviä, voidaan yhdistää edellä esitettyjä molekyyli- ja kiinteille aineille sopivia potentiaaleja. Siten voidaan suosia esim. *tetraedrisia sidoskulmia* ($\varphi = 109.47^\circ$ tai $\cos \varphi = -1/3$) ja saada mm. piin timanttirakenne stabiileimmaksi kiderakenteeksi.

Tetraedriset sidoskulmat ovat tavallisesti seurausta atomien valenssiorbitaalien sp^3 -hybridisaatiosta. Sitä esiintyy runsaasti mm. tyydyttyneiden hiilivetyjen hiiliketjuissa. Ns. sp^2 -hybridisaatio taas johtaa sidoskulmaan $\varphi = 120^\circ$ ja koordinaatiolla kolme tasomaisiin rakenteisiin.

2.2 Liiketyhtälöt

Klassillisen mekaniikan liiketyhtälöt voidaan postuloida useammalla eri tavalla. Erilaiset lähestymistavat voivat olla tarpeen esim. erilaisten termodynaamisten tasapainotilojen tarkastelussa.

Massapisteen m_i *Newtonin liiketyhtälö* (Newton, 1687) on

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.2.1)$$

missä \mathbf{r}_i on massapisteen paikkavektori ja \mathbf{F}_i on siihen vaikuttava voima. Newton johti ko. liiketyhtälön perustuen kokeellisiin havaintoihin planeettojen liikkeistä Aurinkokunnassa. Mikäli voima \mathbf{F}_i on *konservatiivinen*, voidaan se kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V_i \quad (2.2.2)$$

potentiaalifunktion V_i avulla.

Samat massapisteiden liiketyhtälöt voidaan johtaa myös yleisimmistä periaatteista. Tarkastellaan esim. (mahdollisesti usean massapisteen) systeemin *Lagrangen funktiota*

$$L = K - V, \quad (2.2.3)$$

missä K on kineettinen ja V on potentiaalienergia. Systeemin aikaevoluutio konservatiivisten voimien tapauksessa voidaan nyt määrätä ns. Hamiltonin periaatteen mukaan siitä ehdosta, että Lagrangen funktion polkuintegraali faasiavaruudessa kahden pisteen välillä saa ääriarvonsa. Tästä seuraavat ns. *Lagrangen liikeyhtälöt*

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0, \quad (2.2.4)$$

missä q_k ovat ns. *yleistetyt koordinaatit*.

Esim. Osoita, että yhtälöstä (2.2.4) seuraa (2.2.1), kun $q_k = x, y$ ja z .

Lähtemällä siitä, että systeemin kokonaisenergia, ns. Hamiltonin funktio

$$H = K + V \quad (2.2.5)$$

säilyy, saadaan nk. *kanoniset liikeyhtälöt*

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}_k \quad (2.2.6)$$

ja

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\dot{p}_k \quad (2.2.7)$$

missä q_k ja p_k ovat yleistettyjen koordinaattien ja liikemäärien komponentteja. Siten Hamiltonin dynamiikan liikeyhtälöt ovat siis seurausta kokonaisenergian säilymisestä.

Esim. Osoita, että yhtälöistä (2.2.6) ja (2.2.7) seuraa (2.2.1), kun $q_k = x, y$ ja z sekä $p_k = mv_x, mv_y$ ja mv_z .

2.3. Liikkeyhtälöiden numeerinen integrointi

Simuloitavan massapistesysteemin dynamiikka eli hiukkasten i (atomien) radat ja nopeudet ratkaistaan liikkeyhtälöistä numeerisen integroinnin avulla. Yksinkertaisin tapa on edetä ajassa lyhyin askelin, jolloin liikkeyhtälöiden aikaderivaatat voidaan kirjoittaa ns. erotusosamäärinä (*finite difference*)

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} \quad \left(= \frac{\Delta \mathbf{r}_i}{\Delta t} \right) \quad (2.3.1)$$

ja

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t+\Delta t) - \mathbf{v}_i(t)}{\Delta t} \quad \left(= \frac{\Delta \mathbf{v}_i}{\Delta t} \right), \quad (2.3.2)$$

Liikkeyhtälön (2.2.1) mukaan

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t))}{m_i}. \quad (2.3.3)$$

Näistä yhtälöistä ovat vektorit $\mathbf{r}_i(t)$ ja $\mathbf{v}_i(t)$ ratkaistavissa kaikille hiukkasille i ja jokaisella aika-askeleella $t = t_0 + k \Delta t$, kunhan voimat $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)$ ovat laskettavissa hiukkasten välisistä ja ulkoisista vuorovaikutuksista. Laskujen suorittamista varten on yleensä tarkoituksenmukaista jakaa vektorit komponentteihinsa.

Esim. Ratkaise yo. yhtälöstä $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$ ja vertaa sitä Taylorin sarjakehitelmään

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(t) \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.3.4)$$

Edellä esitetty menetelmä on 1. kertalukua. Sitä sanotaan myös Eulerin menetelmäksi. Korkeamman kertaluvun menetelmissä, joissa **otetaan mukaan korkeamman asteen termejä** (Taylorin sarjassa tai vast.) ns. *katkaisuvirhe* (truncation error) on vastaavasti pienempi. Katkaisuvirhettä voidaan pienetää ja **tarkkuutta kasvat-
taa myös pienetämällä aika-askelta**, jolloin tosin myös aika-askelten lukumäärä ja laskennan tarve kasvavat vastaavasti. Lisäksi aika-askelta lyhennettäessä myös digitaalisen laskennan *pyöristysvirhe* (round-off error) kasvaa.

Tarkastellaan seuraavassa vielä eräitä korkeamman kertaluvun menetelmiä.

Ennustus–korjaus- (predictor–corrector) menetelmiä on monenlaisia, mutta yhteistä niille on kolme vaihetta: i) seuraavan askeleen ennustus nykyisen aika-askeleen dynaamisten suureiden avulla, ii) voimien ja kiihtyvyyksien laskeminen, ja lopuksi iii) korjaukset ennustuksiin.

Esim. Gearin ennustus–korjausmenetelmän askeleet ovat seuraavat:

$$\begin{aligned} \text{i) } \mathbf{r}_i^p(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(t) \Delta t^3 \\ \mathbf{v}_i^p(t+\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{b}_i(t) \Delta t^2 \\ \mathbf{a}_i^p(t+\Delta t) &= \mathbf{a}_i(t) + \mathbf{b}_i(t) \Delta t \\ \mathbf{b}_i^p(t+\Delta t) &= \mathbf{b}_i(t) \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

$$\begin{aligned} \text{ii) } \mathbf{a}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i^p(t+\Delta t)) / m_i \\ \Delta \mathbf{a}_i &= \mathbf{a}_i(t+\Delta t) - \mathbf{a}_i^p(t+\Delta t) \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

$$\begin{aligned} \text{iii) } \mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i^p(t+\Delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}_i \\ \mathbf{v}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{v}_i^p(t+\Delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}_i \\ \mathbf{b}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{b}_i^p(t+\Delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}_i \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Iteroimalla vaiheita ii – iii voitaisiin tarkkuutta edelleen parantaa, joskaan se ei yleensä ole kannattavaa. Vaihe ii nimittäin kuluttaa tyypillisesti 90 – 95 % laskentakapasiteetista.

Verletin algoritmi saadaan Taylorin sarjakehitelmistä

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + 1/2 \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 + 1/6 \mathbf{b}_i(t) \Delta t^3 + \dots \\ \mathbf{r}_i(t-\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t) \Delta t + 1/2 \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 - 1/6 \mathbf{b}_i(t) \Delta t^3 + \dots \end{aligned}$$

laskemalla ne yhteen ja ratkaisemalla siitä

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = 2 \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4), \quad (2.3.8)$$

joka on siis 3. kertalukua. Mahdollisesti tarvittavat nopeudet on sitten laskettava esim. yhtälöstä

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t)}{2 \Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2), \quad (2.3.9)$$

joka on vain 1. kertalukua.

Verletin algoritmi on oikealla tavalla ajankääntösymmetrinen, mikä voi olla etu joidenkin transientti-tyyppisten ilmiöiden simuloimisessa ja analyysissä. Verletin algoritmin heikkoutena on se, että kahden suuren termin erotukseen $2 \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t)$ lisätään pieni termi $\mathbf{a}_i(t) \Delta t^2$, mikä lisää merkittävästi pyöristysvirhettä.

Analyttisesti ekvivalentti edellisen Verlet-algoritmin kanssa on ns. **"leap-frog"-algoritmi**

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t+\Delta t/2) &= \mathbf{v}_i(t-\Delta t/2) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t \\ \mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t+\Delta t/2) \Delta t, \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

jossa mm. suurten lukujen erotuksia ei lasketa.

Yleisiltä ominaisuuksiltaan (mm. tarkkuus, laskennan tarve, talletettavien välitulosten määrä) parhaita liikeyhtälöiden numeerisia ratkaisumenetelmiä on ns. **nopeus-Verlet-algoritmi** (velocity-Verlet)

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + 1/2 \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 \quad (2.3.11)$$

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + 1/2 [\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t+\Delta t)] \Delta t,$$

joka on myös muunnos Verlet-algortimista ja analyttisesti ekvivalentti sen kanssa. Nopeus-Verlet-algoritmia käytettäessä on uudet kiihtyvyydet $\mathbf{a}_i(t+\Delta t)$ ratkaistava liikeyhtälöistä seuraavan aika-askelen paikoissa $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$ ennen nopeuksien $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$ laskemista.

Algoritmien testaus Ratkaisualgoritmeja valittaessa ja simuloiteja tehtäessä on syytä suorittaa testejä sekä algoritmien tarkkuudelle että simuloinnin onnistumiselle. **Kokonaisenergian säilyminen simuloinnin aikana on sopiva testi ratkaisualgoritmin hyvyydelle.** Tämän tutkimiseksi voidaan laskea esim. kokonaisenergian ns. neliöllinen keskiarvo (root-mean-square, RMS)

$$\Delta E_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (E(0) - E(k \Delta t))^2}, \quad (2.3.12)$$

joka on itse asiassa hetkelisten arvojen jakautuman hajonta. Tämä suure paljastaa myös herkästi kokonaisenergian mahdollisen **ajautuman** (drift), jonka esiintyminen onkin hyvin vakava epätarkkuus.

Kokonaisliikemäärä ja joskus myös liikemäärämomentti ovat myös tärkeitä suureita, joiden säilyminen on syytä varmistaa.

Hiukkasten simuloitujen ratojen vertaaminen esim. analyytisesti ratkaistavissa oleviin ratoihin antaa tietysti selvän kuvan algoritmin numeerisesta tarkkuudesta. Tasapainotiloja simuloitaessa se ei kuitenkaan ole yleensä oleellista, vaan **oleellista on se, kuinka hyvin systeemin simuloitujen tilojen jakautuma vastaa todellista jakautumaa**. Tämä vastaavuus takaa sen, että lasketut aikakeskiarvot vastaavat riittävän hyvin jakautuman otoskeskiarvoja. Hiukkasten ratojen on syytä olla kuitenkin **riittävän tarkkoja korrelaatioaikojen mittakaavassa**, jotta niihin liittyvät fysikaaliset suureet saadaan lasketuksi luotettavasti. Mm. diffuusion tarkastelu voi olla herkkä tällaisille seikoille.

Simuloinnin aloitus Tasapainotilan simulointia aloitettaessa on pyrittävä lähtemään liikkeelle sellaisesta faasiavaruuden pisteestä, joka edustaa hyvin systeemin tasapainotilaa, eli yleensä jakautuman maksimin lähetyviltä. Sen lisäksi on syytä ajaa simulointia jonkin **tasapainottumisajan** verran ennen varsinaista trajektorin tallennusta aikakeskiarvojen laskemiseksi.

Kiteisen aineen simulointi voidaan aloittaa tunnetusta kiderakenteesta. Myös **nesteiden** ja **kaasujen** tasapainotilojen simulointi voidaan aloittaa esim. fcc-"tiivispakkaus"rakenteesta, jonka tiheys (hilavakio) valitaan siten, että aineen tiheys on haluttu. Nopeudet voidaan näissä kaikissa tapauksissa "arpoa" **Maxwellin nopeusjakautumasta** halutulle lämpötilalle T ,

$$\frac{dN_{v_x}}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{k_B T}\right). \quad (2.3.13)$$

Maxwellin nopeusjakautuma on sopivalla vakiolla normitettu normaalijakautuma.

Nesteiden ja kaasujen tapauksessa alkuperäisen fcc-kiderakenteen täytyy tietysti hävitä tasapainotusjakson aikana. Tämä voidaan varmistaa **tarkkailemalla joitakin hiukkasten järjestyksparametrejä tai jakautuman Fourier-muunnosta tasapainotusjakson lopussa**.

Amorfisen aineen simuloinnin alkukonfiguraation luominen voi olla ongelmallinen. Syynä onkin tällöin se, että kyseessä ei ole tasapainotila.

Esim. ODHO (one dimensional harmonic oscillator).

3. KÄYTÄNNÖN SIMULOINTIA

3.1. Periodiset reunaehdot, minimikuväsääntö ja lähinaapurilistat

Käytännön simuloinnissa on rajoitettava usein suhteellisen pieneen joukkoon hiukkasia, joiden kuitenkin halutaan edustavan koko tarkasteltavaa systeemiä mahdollisimman hyvin. Pienen tai äärellisen kokoisen hiukkasjoukon simuloinnista aiheutuvat "virheet" (verrattuna 10^{23} kokoiseen), ns. *finite-size-effects*, on pyrittävä tietysti eliminoimaan mahdollisimman hyvin. Tämä voidaan tehdä esim. *periodisilla reunaehdoilla* (periodic boundary conditions, PBC).

PBC toteutetaan valitsemalla suorakaiteen muotoinen yksikkökoppi ja jakamalla koko avaruus tällaisiksi identtisiksi kopeiksi. Simulointi suoritetaan vain yhden kopin hiukkasille ja ajatellaan kaikkien muiden koppien hiukkasten (em. kopin hiukkasten kuvien) käyttäytyvän niiden tavoin. Lisäksi, jos hiukkanen poistuu kopista sen sivutahkon läpi, muuttuu se omaksi kuvakseen ja sen vastakkaisen sivutahkon läpi tuleva kuva muuttuu simuloitavaksi hiukkaseksi.

Periodiset reunaehdot tuovat kuitenkin tarkasteltavaan systeemiin sovellettavan periodin mittaisen jaksollisuuden ja siten pitkän kantaman järjestyksen, jonka vaikutukset on pyrittävä eliminoimaan. Erityisesti faasitransitioiden tapauksessa tämä voi olla ongelmallista.

Hiukkasten välisten vuorovaikutusten kantaman on oltava lyhyempi kuin simuloitavan yksikkökopin lyhin särmä. Tällöin mikä tahansa hiukkanen kokee kaikkien muiden hiukkasten aiheuttaman voiman vain kerran ja vain yhdestä suunnasta. Kunkin voiman aiheuttaa toinen hiukkanen tai sen kuva, riippuen siitä kumpi on lähempänä. Tätä sanotaan *minimikuvaperiaatteeksi* (minimum image convention).

Kun hiukkastiheys on suuri ja vuorovaikuttavia hiukkaspareja on paljon ($\frac{1}{2} N(N-1)$), mutta vuorovaikutuksen kantama on pieni yksikkökopin kokoon nähden, ei minimikuvaperiaatetta kannata soveltaa sellaisenaan. Tällöin kannattaa määrittellä kunkin hiukkasen ne lähinaapurit, jotka ovat korkeintaan vuorovaikutusten kantaman r_c etäisyydellä. Näin voidaan muodostaa kullekin hiukkaselle *lähinaapurilistat* (neighbour list) r_c -säteisen pallon sisälle jäävistä muista hiukkasista. Tarkastelemalla vuorovaikutuksia vain lähinaapurilistoissa oleville hiukkaspareille voi merkityksellisten vuorovaikutusten lukumäärä jäädä huomattavasti pienemmäksi kuin $\frac{1}{2} N(N-1)$. Lähinaapurilistoja täytyy päivittää säännöllisesti simuloinnin kuluessa.

Kun lähinaapurilistoja muodostettaessa pallon säteeksi otetaan $r_c + r_l$, eli ympäröidään r_c -säteinen pallo vielä r_l -paksuisella pallokuorella, vähennee päivityksen tarve merkittävästi. Päivitysjakson pituus määräytyy siitä kuinka lyhyessä ajassa nopeimmat hiukkaset läpäisevät kyseisen pallokuoren.

3.2. Potentiaalien ja voimien laskeminen

Molekyylidynamiikan simuloinnissa voimien ja kiihtyvyyksien laskemista suoraan potentiaaleista lähtien simuloinnin aikana tulee välttää, koska se on hidasta. (Monte Carlo -menetelmisähän, esim. Metropolis-algoritmi, vain potentiaalien laskeminen onkin riittävää) Lisäksi derivointi

$$\mathbf{F}(x,y,z) = -\nabla V(x,y,z) = -\frac{\partial V}{\partial x}\hat{\mathbf{i}} - \frac{\partial V}{\partial y}\hat{\mathbf{j}} - \frac{\partial V}{\partial z}\hat{\mathbf{k}} \quad (3.2.1)$$

kannattaa tehdä analyttisesti, jolloin tähän liittyvä numeerisen laskennan virhe vältetään.

Parivuorovaikutusten (paripotentiaalien) tapauksessa on myös aina syytä käyttää mekaniikan III pääsääntöä

$$\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}) = -\mathbf{F}_{ji}(\mathbf{r}) \quad (3.2.2)$$

eli voiman ja vastavoiman lakia, joka lähes puolittaa laskenta-ajan. Paripotentiaalien muodostamaa potentiaalienergiaa laskettaessa on syytä huolehtia siitä, että jokaisen hiukkasparin vuorovaikutus lasketaan mukaan vain kerran (no double counting).

Esim. Määrää Lennard–Jones-potentiaalin

$$u_{LJ}(\mathbf{r}) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right],$$

aiheuttama voima.

(3.2.3)

Esim. Morse-potentiaalin

$$u_M(\mathbf{r}) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2,$$

aiheuttama voima.

(3.2.4)

Esim. Coulombin potentiaalin

$$u_C(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

aiheuttama voima.

(3.2.5)

Mikäli paripotentialit ja voimat ovat monimutkaisia etäisyyden funktioita, voidaan simuloinnin nopeuttamiseksi laskea etukäteen ns. *"look-up"-taulukot* tietyillä etäisyyden arvoilla. Näistä taulukoista interpoloimalla saadaan sitten nopeasti potentiaalit ja voimat mille tahansa etäisyydelle. Taulukot on parasta tehdä etäisyyden neliön $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ funktiona, jolloin säästään hitaalta neliöjuuren laskemiselta. Interpoloinnin aste valitaan tapauksen mukaan. Voidaan käyttää esim. kolmannen asteen spline-interpolointia.

Toinen tapa taltioida potentiaali- ja voimafunktioita on niiden approksimointi paloittain korkean asteen polynomeilla ennalta valittujen solmupisteiden välillä. Tällöin talletetaan polynomien termien kertoimet, joiden avulla funktioiden laskeminen on jälleen nopeaa mille tahansa etäisyydelle.

On tärkeää huolehtia paitsi tietyistä funktioiden niin myös niiden derivaattojen jatkuvuudesta.

3.3. Pitkän kantaman voimat

Voimia sanotaan pitkän kantaman voimiksi, jos vuorovaikutus-potentiaali vaimenee kuin r^{-d} tai hitaammin, missä d on systeemin ulottuvuuksien lukumäärä. Siten 3-ulotteisessa systeemissä, jossa $d = 3$, erityisesti varausten väliset vuorovaikutukset, joille $u \propto r^{-1}$, mutta vielä myös dipoli–dipoli-vuorovaikutukset, joille $u \propto r^{-3}$, ovat pitkän kantaman vuorovaikutuksia. Pitkän kantaman voimat ovat ongelmallisia sen vuoksi, että käytännössä ei ole mahdollista käyttää simuloinneissa niin suuria yksikkökoppeja, kuin oikea minimikuvaperiaatteen soveltaminen edellyttäisi.

Voimien ja potentiaalien suoraviivainen katkaiseminen jollakin *katkaisuetäisyydellä* r_c (cut-off) aiheuttaa aina ei-toivottuja rakenteellisia ilmiöitä. Jos katkaisemista kuitenkin joudutaan käyttämään, on käytettävä myös ainakin sopivaa *"off-set"-vakiota* siten, että funktiot säilyvät jatkuvina.

Tällöinkin on pyrittävä huolehtimaan siitä, että voimat säilyvät konservatiivisina.

Esim. Määrää katkaistun Coulombin voiman potentiaali.

Periodisessa systeemissä (PBC) varattujen hiukkasten (N /koppi) sähköstaattinen vuorovaikutusenergia voidaan kirjoittaa muotoon

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,m,n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \ell(\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})|}, \quad (3.3.1)$$

missä \mathbf{a} , \mathbf{b} ja \mathbf{c} ovat hilavektoreita, ja pilkku ensimmäisessä summassa tarkoittaa sitä, että $l = m = n = 0$ ei tule kysymykseen silloin, kun $i = j = 1$. Tämä ns. *Madelungin summa* supenee ehdollisesti riippuen termien summausjärjestyksestä.

Eräs tavallinen tapa laskea potentiaalienergia (3.3.1) on käyttää ns. *Ewaldin summaa*. Tällöin pistevaraukset ympäröidään pallosymmetrisillä Gaussin jakautuman mukaisilla vastakkaisilla lisävarauksilla, jolloin Coulombin potentiaalit varjostuvat hyvin lyhytkantamaisiksi. Nyt voidaan käyttää tavallista minimikuväsääntöä ja lopuksi korjata tulosta vähentämällä lisävarausten osuus, joka on laskettavissa Fourier-muunnosten avulla koko jaksolliselle systeemille.

4. TULOSTEN ANALYYSINTI I: STAATTISIA OMINAISUUKSIA

Tarkastellaan nyt sitä, kuinka simuloinnin tuloksena faasiavaruuteen muodostuneen "trajektorin" $\{\mathbf{r}^N(k \Delta t), \mathbf{p}^N(k \Delta t); k=1, M\}$ avulla voidaan laskea fysikaalisten suureiden arvoja tarkasteltavassa systeemissä. Fysikaalisen suureen A odotusarvo voidaan arvioida yleisellä lausekkeella

$$\langle A \rangle = 1/M \sum_{k=1}^M A(\mathbf{r}^N(k \Delta t), \mathbf{p}^N(k \Delta t)), \quad (4.1)$$

jos systeemi on ergodinen, yht. (A-5.2.3)

$$\langle A \rangle = \bar{A}_\infty \quad (4.2)$$

ja simulointi on riittävän pitkä. Yhtälö (4.1) on yksinkertainen diskretisointi yhtälölle (A-5.2.2)

$$\bar{A}_t = \frac{1}{t} \int_0^t A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau. \quad (4.3)$$

Se onko simulointi riittävän pitkä ratkaistaan tuloksia tarkastelemalla ja virheenarvioinnilla.

Kun systeemissä on tarkasteltavana N identtisen hiukkasen muodostama joukko ja suure A voidaan liittää erikseen kuhunkin hiukkaseen i , voidaan keskiarvo laskea vielä hiukkastenkin yli. Tällöin

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_N &= 1/N \sum_{i=1}^N \langle A_i \rangle \\ &= 1/(MN) \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M A_i(\mathbf{r}^N(k \Delta t), \mathbf{p}^N(k \Delta t)), \end{aligned} \quad (4.4)$$

missä summausjärjestys voidaan tietysti vaihtaa. Huomaa, että jos potentiaalit ovat nopeudesta riippumattomia, niin

$$A_i(\mathbf{r}^N(k \Delta t), \mathbf{p}^N(k \Delta t)) \rightarrow A_i(\mathbf{r}^N(k \Delta t), \mathbf{p}_i(k \Delta t)).$$

Tässä luvussa tarkastellaan systeemin makroskooppisia termodynaamisia suureita ja mikroskooppista rakennetta. Ensin mainittu voidaan jakaa kolmeen ryhmään 1) yksinkertaiset termodynaamiset suureet, 2) termodynaamiset vastefunktiot ja 3) entropia ja vapaa energia. Mikroskooppista "staattista" rakennetta kuvataan jakautumafunktioilla.

Monet tässä luvussa esitetyistä lähestymistavoista soveltuvat myös Monte Carlo datan analysointiin.

4.1. Tavallisimmat statistiset ensemblit

4.2. Yksinkertaiset termodynaamiset ominaisuudet

Tässä tarkastellaan ominaisuuksia, jotka saadaan tyypillisesti suoraan Hamiltonin funktion tai sen osien odotusarvoista. Kineettisen kaasuteorian mukaan hiukkassysteemin kineettiselle energialle E_k on voimassa

$$\langle E_k \rangle = 3/2 N k_B T. \quad (4.2.1)$$

Koska

$$E_k = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i / 2m_i = \sum_{i=1}^N 1/2 m_i v_i^2, \quad (4.2.2)$$

saadaan *keskimääräisen lämpötilan* lausekkeeksi

$$T = \langle m_i v_i^2 \rangle_N / 3k_B. \quad (4.2.3)$$

"Hetkellinen lämpötila" taas on

$$T(t) = \sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t) / 3k_B N. \quad (4.2.4)$$

Tarkastellaan seuraavaksi paineen P laskemista systeemille, jossa on N hiukkasta. Systeemin hitausmomentti on

$$I = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i, \quad (4.2.5)$$

josta saadaan

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dt^2} = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_{i=1}^N m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{r}_i.$$

Jotta paineen määrittely olisi mielekästä, asetetaan hiukkaskokous sitä koossa pitävään astiaan. Tällöin hitausmomentti on vakio keskimäärin ja aikakeskiarvolle saadaan

$$0 = \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle, \quad (4.2.6)$$

koska $m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i$. Edelleen yhtälön (4.2.2) mukaan

$$0 = \langle 2 E_k \rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (4.2.7)$$

kun hiukkaseen i vaikuttava voima on jaettu ulkoiseen ja toisten hiukkasten aiheuttamaan osaan

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{ext}} + \sum_j \mathbf{F}_{ij}. \quad (4.2.8)$$

Kineettisen kaasuteorian mukaan

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = -3 PV \quad (4.2.9)$$

ja

$$\langle E_k \rangle = 3/2 N k_B T, \quad (4.2.1)$$

joten yhtälöstä (4.1.7) seuraa

$$0 = 3 N k_B T - 3 PV + \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

ja edelleen

$$PV = N k_B T + 1/3 \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (4.2.10)$$

josta *paine* P voidaan laskea.

Saatu tulos on itse asiassa ideaalikaasun tilanyhtälö, jossa on korjauksena hiukkasten välisistä voimista \mathbf{F}_{ij} aiheutuva lisätermi, ns. *sisäinen viriaali*. Saatu tulos ei koske ainoastaan suljettuun tilavuuteen V rajoitettua hiukkaskokousta, vaan pätee myös periodisten reunaehtojen tapauksessa, kun yksikkökopin tilavuudessa V on N hiukkasta.

Mikäli tarkasteltava systeemi ei ole isotrooppinen, voi siinä esiintyä myös leikkausjännityksiä, joita voidaan kuvata ns. *painetensorilla*.

Systeemin *sisäinen energia* on yksinkertaisesti vain Hamiltonin funktion odotusarvo

$$U = \langle E \rangle = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle. \quad (4.2.11)$$

4.3. Termodynaamiset vastefunktiot

Vastefunktiot kuvaavat sitä millaisen vasteen termodynaamiset suureet antavat toisten parametrien, tavallisesti paineen P tai lämpötilan T , muutoksiin.

Tarkastellaan esimerkkinä *vakio tilavuuden lämpökapasiteettiä*

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.3.1)$$

Periaatteessa ja aivan yleisesti tällaisen suureen määrittäminen voidaan tehdä useamman eri lämpötilassa, mutta samassa tilavuudessa, tehdyn simulaation avulla. Näistä simuloineista saadaan lämpötilariippuvuus $E = E(T)$ sekä edelleen myös määritettävänä oleva vakio tilavuuden lämpökapasiteetti. Tämä on suhteellisen tarkka mutta työläs menetelmä.

Mikäli käytössä on simulointialgoritmi (tai ensemble), joka sallii kokonaisenergian vaihtelun eli fluktuaation, saadaan em. vakio tilavuuden lämpökapasiteetti lausekkeesta

$$C_V = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle / k_B T^2, \quad (4.3.2)$$

missä voidaan (hieman numeerisesta tarkkuudesta kärsien) kirjoittaa $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$.

Mikäli simulointialgoritmi säilyttää kokonaisenergian, voidaan vakio tilavuuden lämpökapasiteetti laskea lausekkeesta

$$C_V = N k_B \left[N - N k_B T \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \langle E_k^{-1} \rangle \right]^{-1}. \quad (4.3.3)$$

Tämä lauseke on yleisempi kuin edellinen lauseke (4.2.2).

Muita tämän tapaisia suureita ovat *vakiopaineen lämpökapasiteetti* C_P , *vakiolämpötilan ja adiabaattinen kompressibiliteetti* κ_T ja κ_S ja *vakiopaineen lämpölaajenemiskerroin* β , ks. tarkemmin Haile tai Allen ja Tildesley. Lisäksi edellisiä yhdistelemällä voidaan saada useita muita termodynaamisia suureita.

4.4. Entropia ja vapaa energia

Termodynaamisista suureista "entrooppisten" suureiden määrittäminen on vaikeinta, koska niitä ei voida laskea odotusarvoina (aikakeskiarvoina) faasiavaruuden trajektoreista kuten edellä on tehty. **Nämä suureet sen sijaan liittyvät faasiavaruuden tilavuuteen**, vrt. statistisen fysiikan mikrotilojen lukumäärä.

Eristetyssä eli ns. *mikrokanonisessa systeemissä* (microcanonical ensemble), jossa hiukkasluku, tilavuus ja kokonaisenergia (N, V, E) ovat riippumattomia suureita (ja pysyvät vakioina) entropia on

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (4.4.1)$$

missä $\Omega = \Omega(E)$ on faasiavaruuden tilavuus tietyllä kokonaisenergialla E . Ns. *kanonisessa systeemissä* (canonical ensemble) eli NVT-systeemissä on Helmholtzin vapaa energia

$$A = -k_B T \ln Q \quad (4.4.2)$$

ja NPT-systeemissä Gibbsin vapaa energia

$$G = -k_B T \ln \Delta, \quad (4.4.3)$$

missä Q ja Δ ovat vastaavat faasiavaruuksien tilavuudet ehdoilla N, V ja T sekä N, P ja T ovat vakioita, samassa järjestyksessä.

Näistä eräänlaisista "*termodynaamisista potentiaaleista*" $-S, A$ ja G riittää yhden määrittäminen, sillä muut saadaan klassisen termodynamiikan relaatioista.

Eristetyn systeemin entropialle on voimassa

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (4.4.4)$$

missä $\mu = dG/dN$ on *kemiallinen potentiaali*. Tämä antaa mahdollisuuden entropian (muutoksen) määrittämiseen kiertoteitse:

- muutetaan systeemin energiaa E , kun V ja N ovat vakioita
- muutetaan systeemin tilavuutta V , kun E ja N ovat vakioita
- muutetaan systeemin hiukkasluku N , kun E ja V ovat vak.

Siten päästään määrittämään kunkin kolmen termin kontribuutiot erikseen entropian muutokseen dS yhtälössä (4.3.4).

a-kohta voidaan toteuttaa esim. suorittamalla NVE-simulointi vähän toisistaan poikkeavilla kokonaisenergioilla E ja määrämällä kukin lämpötila $T = T(E)$, jolloin

$$dS \rightarrow \Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dE}{T}. \quad (4.4.4)$$

b-kohta voidaan toteuttaa samoin.

c-kohdassa täytyy määrätä se työ, joka tarvitaan hiukkasen lisäämiseksi systeemiin, kun E ja V pidetään vakioina. Tätä sanotaan testihiukkasmenetelmäksi kemiallisen potentiaalın μ määrittämiseksi.

4.5 Staattisia rakenneparametrejä

Yksinkertaisin keskimääräistä rakennetta kuvaava funktio on *hiukkastiheys*

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{dN(\mathbf{r})}{dV}. \quad (4.5.1)$$

Se voidaan määrittää 3-ulotteisen "histogrammin" aikakeskiarvona yli koko simuloinnin

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Delta N(\mathbf{r}) \rangle}{\Delta V(\mathbf{r})}, \quad (4.5.2)$$

kun koko tarkasteltava tilavuus on jaettu ΔV :n suuruisiin tilavuuselementteihin.

Hiukkastiheydestä esitetään tavallisesti 2- tai 1-ulotteisia projektioita tai leikkauspintoja histogrammien tai tasa-arvokäyrien muodossa, tai myös 3-ulotteisia tasatiheypintoja. Hiukkastiheyttä kutsutaan myös *yksi-hiukkasjakautumaksi* (single-particle distribution function, SDF).

Parikorrelaatiofunktio (pair correlation function, pair distribution function, PDF) $g(r)$ kuvaa hiukkasten paikallista lähijärjestystä tai hiukkasten keskinäistä jakautumaa. PDF antaa todennäköisyyden sille, että hiukkasen lähellä tietyssä suunnassa etäisyydellä r on toinen hiukkanen.

Parikorrelaatiofunktio voidaan määrittellä yleisesti esim. muodossa

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}), \quad (4.5.3)$$

missä δ on Diracin delta-funktio. Tavallisesti hiukkasten väliset etäisyydet eivät riipu suunnasta, jolloin \mathbf{r} voidaan korvata itseisarvollaan r . Tehdään jatkossa näin. Edellä määritelty parikorrelaatiofunktio on normitettu siten, että

$$\int \rho_{av} g(r) d\mathbf{r} = N/V \cdot V/N^2 \cdot N(N-1) = N-1 \approx N. \quad (4.5.4)$$

Mikäli hiukkasjakautuma on homogeeninen eikä pitkän kantaman eli kaukojärjestystä ei esiinny, saa $g(r)$ vakioarvon g_{av} suurilla etäisyyden r arvoilla.

Tämä vakio voidaan määrätä yhtälöstä (4.4.4) seuraavasti. Hyvin suuren tilavuuden V yli integroituna

$$\int_V \rho_{av} g_{av} d\mathbf{r} = \rho_{av} g_{av} V = N/V \cdot g_{av} V \approx N,$$

josta seuraa, että $g_{av} \approx 1$. Siten

$$g(r) \rightarrow 1, \text{ kun } r \rightarrow \infty. \quad (4.5.5)$$

Parikorrelaatiofunktio lasketaan trajektorista histogrammina kaikista hiukkasten välisistä etäisyyksistä $N(n \Delta r)$ sopivasti normitettuna

$$g(r) = \frac{N(n \Delta r)}{4\pi r^2}, \quad (4.5.6)$$

missä $r = n \Delta r$ ja $\sum_n N(n \Delta r) = N$.

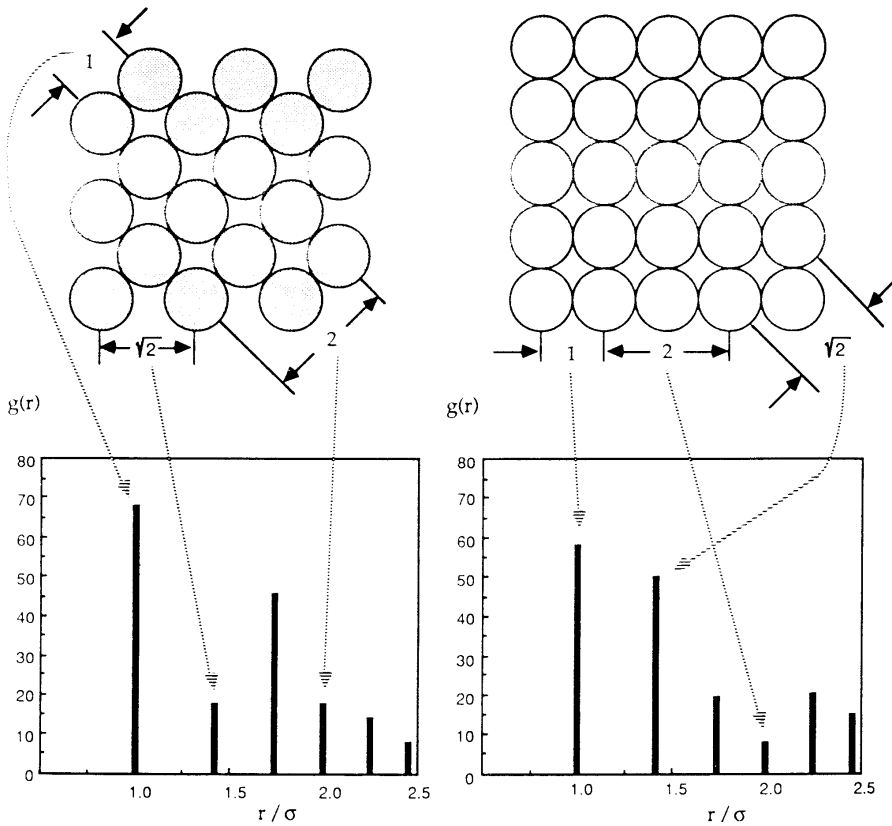
Lennard–Jones-nesteen parikorrelaatiofunktiossa nähdään selvästi ensimmäiset *lähi-naapurikerrokset*, mutta

Lennard–Joneskaasun PDF on rakenteettomampi. Matalan tiheyden rajalla kaasulle onkin voimassa

$$g(r) \rightarrow \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right], \text{ kun } \rho \rightarrow 0. \quad (4.5.6)$$

Kiteisen aineen PDF taas muodostuu terävistä piikeistä (delta-funktioista), joita lämpöliike leventää. Kullakin kiderakentella on sille tyypillinen parikorrelaatiofunktionsa, josta se voidaan tunnistaa.

Esim. Kuutiollisten FCC- ja SC-rakenteiden parikorraatiofunktio-



Parikorraatiofunktio on erityisen kätevä ns. pari-additiivisten suureiden odotusarvojen laskemisessa. Koska PDF sisältää informaation hiukkasten keskimääräisten (yli ajan) etäisyyksien jakautumasta

$$\langle A \rangle = 1/V \int_V A(r) g(r) dr. \quad (4.5.7)$$

Esim. jos vuorovaikutuksissa on vain paripotentialiaaleja $u_{ij}(r_{ij}) = u(r_{ij})$, niin

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle \\ &= 3/2 N k_B T + 1/V \int_V u(r) g(r) dr. \end{aligned} \quad (4.5.8)$$

Myös paine ja kemiallinen potentiaali voidaan laskea samalla tavalla.

Kolmen atomin korrelaatiofunktio $g_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ supistuu isotrooppisessa tapauksessa muotoon $g_3(\theta, r_{ij}, r_{kj})$. Tästä vielä yksinkertaistamalla voidaan määrittellä esim. sidoskulmien jakautumafunktio $g_3(\theta, r_m)$ ehdolla $r_{ij} < r_m$ ja $r_{kj} < r_m$. Tämä funktio antaa tietoa mm. siitä onko atomijoukko amorfisessa tilassa vai löytyykö siitä merkittävästi esim. kovalenttisille timanttirakenteen sidoksille tyypillisiä sidoskulmia 109.47° .

Molekyylin sidoksen orientoituminen jonkin ulkoisen referenssi-suunnan suhteen voidaan määrittellä ns. **orientaatioparametrin**

$$S = 1/2 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (4.5.9)$$

avulla, missä θ on tarkasteltavan suunnan ja referenssisuunnan välinen kulma. Jos $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, niin $1 \geq 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1) \geq -1/2$. Huomaa, että $1/2 (3 \cos^2 \theta - 1) = 0$, kun $\theta = 70.53^\circ$, joka on kuution lävistäjän suunta.

Esim. Määrää 2-atomisen molekyylin sidoksen orientaatioparametri z-akselin suhteen, jos molekyyli voi pyöriä vapaasti.

Siten, jos $S > 0$, on tarkasteltava orientaatio keskimäärin satunnaista enemmän referenssi-akselin suuntaan, ja jos $S < 0$, on se taas keskimäärin satunnaista enemmän referenssi-akselia vastaan kohtisuoraan suuntaan (poikittain).

Erilaisia *translaatiojärjestysparametrejä* voidaan määrittellä esim. suureeseen

$$\eta(\mathbf{k}) = \langle \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle \quad (4.5.11)$$

perustuen. Suure \mathbf{k} , jolle

$$k = 2\pi / \lambda, \quad (4.5.12)$$

on aaltovektori. Nyt jos hiukkasjakautuma on jaksollinen \mathbf{k} -vektorin suunnassa ja periodina on λ

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \cos(2\pi n) = 1,$$

mutta jos taas jaksollisuutta ei kyseiseen suuntaan esiinny olenkaan

$$-1 \leq \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \leq 1$$

siten, että $\langle \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle = 0$.

5. TULOSTEN ANALYSOINTI II: DYNAAMISIA OMINAISUUKSIA

Dynaamisia suureita, joita simuloinnin trajektorista on suoraan analysoitavissa, ovat erilaiset aikakorrelaatiofunktiot, johtumis- ja kuljetuskertoimet sekä ns. dynaaminen rakenne.

5.1. Aikakorrelaatiofunktiot

Ajasta riippuvien suureiden $A(t)$ ja $B(t)$ keskinäinen aikakorrelaatiofunktio, ns. *ristikorrelaatiofunktio*, on

$$\begin{aligned} C_{AB}(t) &= \langle A(t_0) B(t_0+t) \rangle \\ &= 1/T \int_0^T A(t_0) B(t_0+t) dt_0. \end{aligned} \quad (5.1.1)$$

Huomaa, että integrointi suoritetaan yli muuttujan t_0 ja se vastaa siten vain keskiarvon laskemista yli jakson T . Tarkasteltavan systeemin täytyy olla sillä tavoin *stationäärinen*, että $C(t)$ ei riipu tarkasteltavasta jaksosta T . Aikaa t sanotaan *viiveeksi*.

Mikäli funktiot $A(t)$ ja $B(t)$ ovat (toisistaan) riippumattomia, niin

$$\langle A B \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (5.1.2)$$

virt. yht. (A-1.4.8). Jos esim. $R(t)$ on *valkoista kohinaa* ja $B(t) = A(t) + R(t)$, niin

$$\begin{aligned} \langle A(t_0) B(t_0+t) \rangle &= \langle A(t_0) A(t_0+t) \rangle + \langle A(t_0) R(t_0+t) \rangle \\ &= \langle A(t_0) A(t_0+t) \rangle + \langle A(t_0) \rangle \langle R(t_0) \rangle \\ &= \langle A(t_0) A(t_0+t) \rangle. \end{aligned}$$

Usein ristikorrelaatiofunktio määritellään myös muodossa

$$\begin{aligned} \sigma_{AB}(t) &= \langle [A(t_0) - \langle A \rangle] [B(t_0+t) - \langle B \rangle] \rangle \\ &= \langle A(t_0) B(t_0+t) \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

ja statistiikassa sitä kutsutaan aikasarjojen $A(t)$ ja $B(t)$ *(risti)kovarianssiksi*.

Aikakorrelaatiofunktio (tai ristikovarianssi) voidaan "normittaa" ns. staattisella korrelaatiolla

$$C_{AB}(0) = \langle A(t_0) B(t_0) \rangle, \quad (5.1.4)$$

jolloin funktio

$$e_{AB}(t) = C_{AB}(t) / C_{AB}(0) \quad (5.1.5)$$

saa aluksi ($t = 0$) arvon 1.

Mikäli $A(t) = B(t)$, sanotaan aikakorrelaatiofunktioita *autokorrelaatiofunktioiksi*

$$C_{AA}(t) = \langle A(t_0) A(t_0+t) \rangle. \quad (5.1.6)$$

Staattinen autokorrelaatio on (suureen A varianssi, jos $\langle A \rangle = 0$)

$$C_{AA}(0) = \langle A^2 \rangle,$$

ja kun $t \rightarrow \infty$, niin $C_{AA}(t) \rightarrow \langle A \rangle^2$.

Autokorrelaatiofunktion tyypillinen käyttäytyminen, jos $A(t)$ ei ole periodinen.

Statistiikassa taas määritellään tavallisesti *autokovarianssi*

$$\begin{aligned} \gamma_A(t) &= \langle [A(t_0) - \langle A \rangle] [A(t_0+t) - \langle A \rangle] \rangle \\ &= \langle A(t_0) A(t_0+t) \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (5.1.7)$$

ja autokorrelaatiofunktio varianssilla normitettuna muodossa on

$$\rho_A(t) = \gamma_A(t) / \gamma_A(0), \quad (5.1.8)$$

koska $\gamma_A(0) = \sigma_A^2$.

Nopeuden autokorrelaatiofunktio hiukkasjoukolle on

$$C_v(t) = \langle \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0+t) \rangle, \quad (5.1.9)$$

jonka staattinen raja $C_v(0) = \langle \mathbf{v}_i^2 \rangle$ on *neliöllinen keskinopeus*.

Tarkastellaan seuraavaksi yksidimensioista harmonista oskillaattoria (ODHO), jossa sekä paikka $x(t)$ että nopeus $v(t)$ ovat jaksollisia ajan funktioita. Tällöin

$$C_v(t) = \langle \mathbf{v}^2 \rangle \cos \omega t,$$

missä $\omega = 2\pi f$ on värähtelyn kulmataajuus. Jaksollisen ilmiön autokorrelaatiofunktio ei vaimene samalla tavalla kuin edellä esitettiin, vaan oskilloi liikkeen jaksollisuuden taajuudella.

Tällaisesta **nopeuden autokorrelaatiofunktioista saadaan Fourier-muunnoksella liikkeen taajuus**. Tätä samaa menetelmää voidaan käyttää yleisestikin etsittäessä jaksollisia ilmiöitä hiukkasjoukon dynamiikasta.

5.2. Diffuusio

Tarkastellaan seuraavaksi (yksiulotteisessa) hiukkasjoukossa tapahtuvaa diffuusiota, joka noudattaa *Fickin lakia*

$$\rho \frac{dx}{dt} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (5.2.1)$$

missä $\rho(x,t)$ on nyt 1-ulotteinen ajasta riippuva hiukkastiheys, vrt. (4.4.1) ja (4.4.2), sekä D on *diffusiovakio*.

Kun (5.2.1) sijoitetaan *kontinuiteetti-yhtälöön*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho \dot{x})}{\partial x}, \quad (5.2.2)$$

saadaan *diffuusioyhtälö*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (5.2.3)$$

jos D ei riipu paikasta eli $\partial D / \partial x = 0$. Diffuusioyhtälön eräs ratkaisu on

$$\rho(x,t) = \frac{\rho_0}{2 \sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (5.2.4)$$

joka on normaalijakautuman muotoinen. Siten paikan neliöllinen keskipoikkeama eli varianssi on joka hetkellä

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{1}{\rho_0} \int \rho(x,t) x^2 dx$$

eli jakautuman toinen momentti, joka voidaan laskea. Tällöin saadaan

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2 D t, \quad (5.2.5)$$

josta diffuusiovakio voidaan ratkaista.

3-ulotteinen tarkastelu antaa yhtälön oikealle puolelle kertoimen 3, jolloin

$$D = \frac{\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle}{6 t}, \quad (5.2.6)$$

kunhan t on riittävän suuri.

Voidaan osoittaa myös, että

$$D = 1/3 \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt, \quad (5.2.7)$$

ks. esim. Haile tai Allen ja Tildesley.

5.3. Statistisen virheen arviointia

Statistisen virheen suuruus on syytä antaa keskiarvon keski-
virheenä, SEM, kuten kappaleessa A-1.7 esitettiin. Tällöin
sen tulkinta on yksiselitteinen. Kappaleen A-1.7 esitys kuiten-
kin vaatii, ettei tarkasteltavassa otoksessa esiinny riippuvuuksia
(korrelaatioita). **Aikasarjoissa kuten simulointien tuloksena
syntyvissä trajektoreissa tällaista korrelaatiota kuitenkin luon-
nollisesti esiintyy** eikä yhtälöä (A-1.7.4) voida tällöin käyttää.

Aikasarjoista lasketuille odotusarvoille $\langle A \rangle$, yht. (4.1) ja (4.2),
voidaan kuitenkin ilmoittaa statistisen virheen rajoiksi myös
otoskeskiarvon hajonta $\sqrt{[\text{Var}(\langle A \rangle)]}$, jota voidaan kutsua edel-
leen keskiarvon keskivirheeksi, SEM. Se saadaan nyt kaa-
vasta

$$\text{SEM} = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{k=(M-1)}^{M-1} (M-|k|) \gamma_A(k \Delta t)}, \quad (5.3.1)$$

missä $\gamma_A(t)$ on suureen A (statistinen) autokorrelaatiofunktio.

Rajalla $\gamma_A(t) = 0$, kun $t \neq 0$ (eli kun A(t) ei ole korreloitunut), yk-
sinkertaistuu yhtälö (5.3.1) muotoon

$$\text{SEM} = \frac{1}{M} \sqrt{M \gamma_A(0)} = \frac{\sqrt{\text{Var}(A)}}{\sqrt{M}}, \quad (5.3.2)$$

mikä on juuri yhtälön (A-1.7.4) määritelmä keskiarvon keskivir-
heelle.

Toinen ja suoraviivaisempi keino keskiarvon keskivirheen ar-
vioimiseksi on jakaa aikasarja sellaisiin osiin, joista lasketut
odotusarvot eivät ole riippuvia. Tällöin voidaan laskea kunkin
jako-osan keskiarvot ja niistä suoraan myös keskiarvojen ha-
jonta SEM. Aikasarjan jakaminen osiin on tehtävä huolella,
jotta riippumattomuus ehto täyttyy.