



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε συστήματα με
αλληλεπιδράσεις Van der Waals.**

Διπλωματική Εργασία

του

ΣΤΕΦΑΝΟΥ ΚΑΛΟΓΕΡΑ

Επιβλέπων: Βασίλειος Γιαννόπαπας

Καθηγητής ΕΜΠ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε συστήματα με αλληλεπιδράσεις Van der Waals.

Διπλωματική Εργασία

του

ΣΤΕΦΑΝΟΥ ΚΑΛΟΓΕΡΑ

Επιβλέπων: Βασίλειος Γιαννόπαπας

Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή τον Μάρτιο 2024.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....
Βασίλειος Γιαννόπαπας
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Αλέξανδρος Γεωργακίλας
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Αθανάσιος Κόντος
Αναπληρωτής
Καθηγητής ΕΜΠ

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Βασίλειο Γιαννόπαπα που με καθοδήγησε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας μου και στην οικογένεια μου για την αμέριστη υποστήριξη τους.

Περίληψη

Η μοριακή δυναμική (Molecular Dynamics ή MD) είναι μια τεχνική υπολογιστικής προσομοίωσης που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της συμπεριφοράς μορίων και υλικών στην ατομική και μοριακή κλίμακα. Περιλαμβάνει την αριθμητική επίλυση κλασικών εξισώσεων κίνησης για ένα σύνολο αλληλοεπιδρώντων ατόμων ή μορίων, επιτρέποντας στους επιστήμονες να προβλέπουν και να αναλύουν τη συμπεριφορά πολύπλοκων συστημάτων με την πάροδο του χρόνου. Στην παρούσα εργασία θα προσπαθήσουμε να προσομοιάσουμε και να οπτικοποιήσουμε συστήματα τα οποία δέχονται δυνάμεις Van der Waals, στα προγραμματιστικά περιβάλλοντα της Python και του LAMMPS.

Λέξεις κλειδιά: Αλγόριθμος Velocity-Verlet, Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες, Θεώρημα Διακύμανσης-Διασκορπισμού, Δυναμικό Casimir-Polder, Δυναμικό Lennard-Jones, Python, LAMMPS.

Abstract

Molecular Dynamics (MD) is a computational simulation technique used to study the behavior of molecules and materials at the atomic and molecular scale. It involves the numerical solution of classical equations of motion for a set of interacting atoms or molecules, allowing scientists to predict and analyze the behavior of complex systems over time. In this paper we will try to simulate and visualize systems that are subjected to Van der Waals forces, in the Python and LAMMPS programming environments.

Keywords: Velocity-Verlet Algorithm, Periodic Boundary Conditions, Fluctuation-Dissipation Theorem, Casimir-Polder Potential, Lennard-Jones Potential, Python, LAMMPS.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	1
Abstract	2
1. Μοριακή Δυναμική	5
1.1. Αρχικές συνθήκες.....	6
1.2. Φόντο περιβάλλοντος.....	7
1.3. Περιοδικές συνοριακές συνθήκες.....	7
1.4. Υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων.....	8
1.5. Θερμοδυναμικά σύνολα.....	9
1.6. Πεδία δυνάμεων.....	10
1.6.1. Δεσμευμένοι όροι.....	11
1.6.1.1. Δι-σωματικό δεσμικό δυναμικό τάνυσης.....	12
1.6.1.2. Τρι-σωματικό γωνιακό δυναμικό.....	12
1.6.1.3. Τετρα-σωματικό δυναμικό ορθής δίεδρης γωνίας.....	12
1.6.1.4. Τετρα-σωματικό δυναμικό μη-ορθής δίεδρης γωνίας.....	13
1.6.2. Μη-δεσμευμένοι όροι.....	13
1.6.2.1. Αλληλεπιδράσεις Van der Waals (Lennard-Jones).....	14
1.6.2.2. Ηλεκτροστατικές (κουλόμπικες) αλληλεπιδράσεις.....	15
1.7. Περιορισμοί.....	16
1.7.1. Περιορισμοί θέσης.....	17
1.7.2. Περιορισμοί απόστασης.....	18
2. Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο	
2.1. Εξισώσεις Maxwell.....	19
2.2. Κυματικές εξισώσεις.....	19
2.3. Τανυστής τάσεων του Maxwell.....	21
2.4. Πυκνότητα Δύναμης Lorentz.....	24
2.5. Η Προσέγγιση Διπόλου.....	25
2.6. Χρονική Μέση Δύναμη.....	27
2.7. Το θεώρημα της διακύμανσης-διασκορπισμού (Fluctuation-dissipation).....	28
2.7.1. Η συνάρτηση απόκρισης του συστήματος.....	29
2.7.2. Θόρυβος Johnson.....	34

2.7.3. Απώλειες λόγω διακυμαινόμενων εξωτερικών πεδίων.....	35
2.8.Ατομικοί δεσμοί στα στερεά υλικά και δυνάμεις δεσμού.....	37
2.8.1. Δευτερεύων δεσμός ή δεσμός Van der Waals.....	38
2.9.Δυνάμεις επαγόμενες από διακυμάνσεις.....	39
2.10.Casimir-Polder Δυναμικό.....	42
3. Μεθοδολογία, Προσομοιώσεις και Αποτελέσματα	45
3.1.Μια στοιχειώδης προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.....	45
3.2.Μεθοδολογία προσομοίωσης με δυναμικά Van der Waals.....	52
4. Συμπεράσματα	68
Βιβλιογραφία	69

1 Μοριακή Δυναμική

Η μοριακή δυναμική (ΜΔ) είναι μια κλασική μέθοδος υπολογιστικής προσομοίωσης που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της χρονοεξαρτώμενης συμπεριφοράς των σωματιδίων. Η ΜΔ χρησιμοποιείται συχνά για την προσομοίωση των αλλαγών διαμόρφωσης των μορίων με την αναπαράσταση κάθε ατόμου με ένα σωματίδιο. Αυτό επιτυγχάνεται με την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα σωματιδίων με αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων για τον υπολογισμό των νέων θέσεων των σωματιδίων μετά από ένα ορισμένο χρονικό βήμα [1]. Αυτό βασίζεται στην ύπαρξη αρχικών θέσεων και (συνήθως εκτιμώμενων) ταχυτήτων, καθώς και ενός τύπου για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας του συστήματος, U , από τις θέσεις των σωματιδίων.

Η ΜΔ χρησιμοποιεί τον 2ο νόμο του Νεύτωνα για την κίνηση (εξίσωση 1.1),

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \quad 1.1$$

όπου F_i είναι η δύναμη στο άτομο i , m_i είναι η μάζα του και εξαρτάται από τον τύπο του ατόμου, a_i είναι η επιτάχυνση του σωματιδίου i λόγω της δύναμης, r_i είναι η θέση του σωματιδίου και t είναι ο χρόνος.

Η δύναμη στο σωματίδιο i , F_i , δίνεται από την αρνητική παράγωγο της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας U ως προς τη θέση r_i του σωματιδίου (εξίσωση 1.2).

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad 1.2$$

Συνδυάζοντας την Εξίσωση 1.1 και την Εξίσωση 1.2, έχουμε την Εξίσωση 1.3, η οποία συνδέει την επιτάχυνση του σωματιδίου i με την παράγωγο της δυναμικής ενέργειας σε σχέση με την τρέχουσα θέση του.

$$-\frac{\delta U}{\delta \mathbf{r}_i} = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \quad 1.3$$

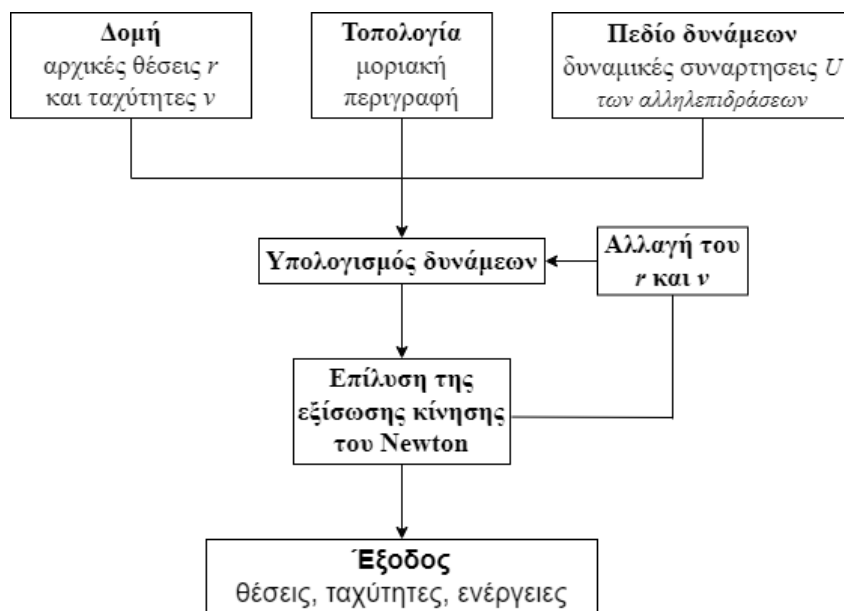
Με την ολοκλήρωση της εξίσωσης 1.3 ως προς το χρόνο, υπολογίζεται η μεταβολή της ταχύτητας και, συνεπώς, η μεταβολή της θέσης του σωματιδίου με την πάροδο του

χρόνου. Η διαδικασία για να γίνει αυτό χρησιμοποιεί αριθμητική ολοκλήρωση. Μια συνήθης μορφή αριθμητικού ολοκληρωτή που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις ΜΔ είναι η ολοκλήρωση *leapfrog* [2], η οποία ενημερώνει τις θέσεις \mathbf{r} και τις ταχύτητες \mathbf{v} σε διαδοχικά χρονικά σημεία, έτσι ώστε να υπερπηδά η μία την άλλη. Δεδομένου ενός χρονικού βήματος Δt , θέσεων \mathbf{r}_i και ταχυτήτων \mathbf{v}_{i+1} , οι θέσεις στο $i + 1$ δίνονται από την εξίσωση 1.4 και οι ταχύτητες δίνονται από την εξίσωση 1.5.

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_{i+1/2}\Delta t \quad 1.4$$

$$\mathbf{v}_{i+1} = \mathbf{v}_i + \frac{1}{2}(\mathbf{a}_i + \mathbf{a}_{i+1})\Delta t \quad 1.5$$

Το διάγραμμα στο Σχήμα 1.27 συνοψίζει τη διαδικασία μιας προσομοίωσης ΜΔ. Τα κυριότερα βήματα περιγράφονται λεπτομερώς παρακάτω στις ενότητες 1.1 έως 1.5, ενώ η φύση του πεδίου δυνάμεων που οδηγεί στη δυναμική ενέργεια U περιγράφεται στην ενότητα 1.6.



Σχήμα 1.1: Η Ροή Εργασιών (Workflow) μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής.

1.1 Αρχικές συνθήκες

Οι αρχικές συντεταγμένες για μια προσομοίωση ΜΔ μπορούν να ληφθούν με διάφορους τρόπους. Για μικρά μόρια, οι συντεταγμένες μπορεί να είναι διαθέσιμες από δομικές βάσεις δεδομένων, όπως η Cambridge Crystallographic Database [3]. Μια άλλη επιλογή είναι η χρήση της εξόδου από τη βελτιστοποίηση κβαντομηχανικής δομής. Για μακρομόρια, όπως οι πρωτεΐνες, είναι προτιμότερες οι πειραματικά προσδιορισμένες δομές από βάσεις δεδομένων όπως η Protein Data Bank (PDB) [4]. Σε περίπτωση απουσίας αυτών, μπορεί να είναι δυνατή η πρόβλεψη της δομής με τη χρήση μοντέλων ομολογίας, αλλά αυτά θα πρέπει να ερμηνεύονται με προσοχή, ιδίως όταν η ομολογία με γνωστές δομές είναι χαμηλή. Επίσης, οι ταχύτητες των σωματιδίων απαιτούνται για

την έναρξη μιας προσομοίωσης ΜΔ, καθώς οι αλγόριθμοι ολοκλήρωσης βασίζονται στην προσαρμογή των υφιστάμενων ταχυτήτων με την επιτάχυνση που οφείλεται στις υπολογισμένες δυνάμεις που ασκούνται στα άτομα λόγω της τρέχουσας θέσης τους. Επειδή οι ταχύτητες είναι σπάνια γνωστές, συνήθως αποδίδονται από μια κατανομή Boltzmann σε χαμηλή θερμοκρασία. Αυτό διασφαλίζει ότι οι αντιφατικές ταχύτητες, για παράδειγμα τα συνδεδεμένα άτομα στα οποία αποδίδονται ταχύτητες προς αντίθετες κατευθύνσεις, είναι μικρές και συνεπώς είναι απίθανο να διαταράξουν έντονα το σύστημα. Στη συνέχεια, το σύστημα εξισορροπείται για λίγο σε αυτή τη χαμηλή θερμοκρασία, ώστε οι ταχύτητες να συσχετιστούν, πριν θερμανθεί αργά στην επιθυμητή θερμοκρασία. Είναι σύνηθες να περιορίζονται τα άτομα στις αρχικές τους θέσεις κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης θέρμανσης ως ένα επιπλέον μέσο για την αποφυγή ανώμαλων ατομικών κινήσεων.

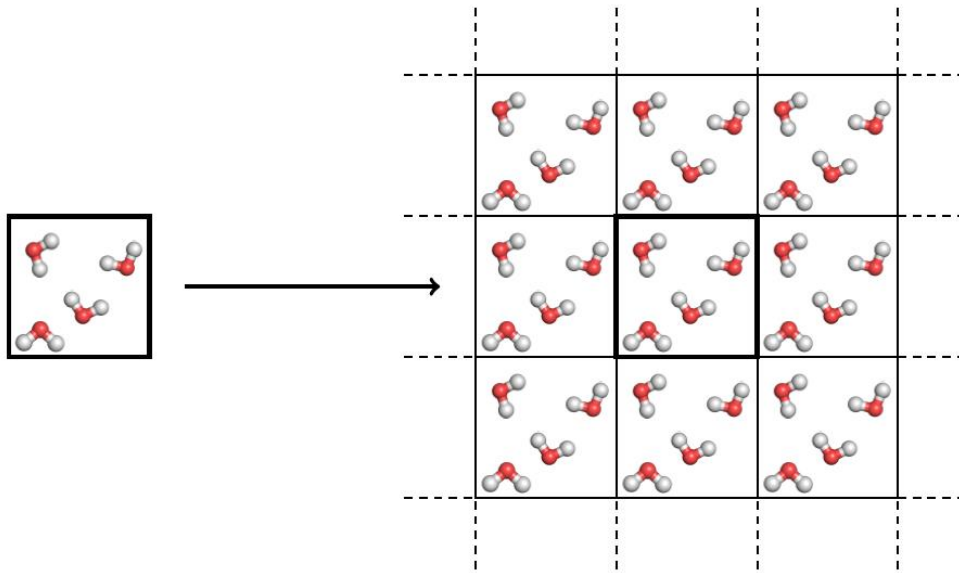
1.2 Φόντο περιβάλλοντος

Το μόριο ή τα μόρια των οποίων η κίνηση πρόκειται να παρακολουθηθεί με τη χρήση ΜΔ σπάνια υπάρχουν μεμονωμένα. Η ποσότητα του περιβάλλοντος που μπορεί να συμπεριληφθεί σε μια προσομοίωση περιορίζεται από το υπολογιστικό κόστος. Επιπλέον, μεγάλο μέρος του περιβάλλοντος δεν παρουσιάζει άμεσο ενδιαφέρον.

Συνήθως, αυτοί οι περιορισμοί παρακάμπτονται με το να περιβάλλεται το μόριο (ή τα μόρια) που μας ενδιαφέρουν με μόρια διαλύτη, συχνά νερό. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται είναι ένας συμβιβασμός μεταξύ της διασφάλισης επαρκούς περιβάλλοντος που περιβάλλει τα μόρια και του υπολογιστικού κόστους της προσομοίωσης ενός μεγαλύτερου συστήματος.

1.3 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες

Μια διαδικασία που επεκτείνει το αποτελεσματικό κελί που περιβάλλει τα μόρια ενδιαφέροντος μειώνοντας παράλληλα το υπολογιστικό κόστος είναι η χρήση περιοδικών οριακών συνθηκών (Periodic Boundary Conditions). Οι PBC είναι ένα σύνολο συνοριακών συνθηκών που εφαρμόζονται σε ένα σύστημα πεπερασμένου μεγέθους για την προσέγγιση ενός μεγάλου (άπειρου) συστήματος. Αυτό το πεπερασμένου μεγέθους σύστημα ονομάζεται μοναδιαίο κελί, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα "κουτί" προσομοίωσης στο οποίο τοποθετούνται τα μόρια ενδιαφέροντος και στη συνέχεια ο υπόλοιπος χώρος γεμίζει με μόρια διαλύτη. Το κουτί πρέπει να έχει σχήμα που να μπορεί να διαμορφωθεί σε ψηφίδες στον τρισδιάστατο χώρο. Η αναπαραγωγή του μοναδιαίου κελιού μέσω της μετάθεσης και προς τις τρεις κατευθύνσεις σχηματίζει ένα άπειρο πλέγμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της ιδέας των περιοδικών οριακών συνθηκών που χρησιμοποιούνται για τη μίμηση ενός άπειρου συστήματος.

Η εικόνα στα αριστερά δείχνει ένα κουτί μορίων με σταθερές οριακές συνθήκες. Στα δεξιά, το ίδιο κουτί φαίνεται να περιβάλλεται από πανομοιότυπες εικόνες του εαυτού του (μόνο σε δύο διαστάσεις), δημιουργώντας περιοδικές οριακές συνθήκες.

1.4 Υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων

Το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας καθορίζεται από την απόσταση στην οποία υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Συνήθως, δεν υπολογίζονται όλες οι αλληλεπιδράσεις, αλλά μόνο εκείνες μεταξύ σωματιδίων εντός κάποιας απόστασης αποκοπής, για να μειωθεί η υπολογιστική διαδικασία. Εκτός αυτής, οι αλληλεπιδράσεις είτε δεν υπολογίζονται, καθώς η συνεισφορά τους είναι μικρή (π.χ. αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones, βλέπε ενότητα 1.6.2), είτε προσεγγίζονται με τη χρήση μιας μεθόδου συνεχούς ή αμοιβαίου χώρου (αλληλεπιδράσεις Coulomb, βλέπε ενότητα 1.6.2). Η απόσταση ενός σωματιδίου από το περιοδικό του αντίγραφο πρέπει να είναι μικρότερη από την απόσταση αποκοπής, ώστε τα σωματίδια να μην αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

1.5 Θερμοδυναμικά σύνολα

Μια προσομοίωση ΜΔ μπορεί να εκτελεστεί σε διάφορα θερμοδυναμικά σύνολα. Στο μικροκανονικό σύνολο (NVE), ο αριθμός των σωματιδίων (N), ο όγκος (V) και η ενέργεια (E) διατηρούνται. Αυτό είναι το "προεπιλεγμένο" σύνολο για τη ΜΔ και μιμείται καταστάσεις όπως μια αδιαβατική διεργασία χωρίς ανταλλαγή θερμότητας. Ωστόσο, αυτό το σύνολο δεν είναι αντιπροσωπευτικό των συνθηκών στις οποίες λειτουργούν τα βιολογικά συστήματα. Ως εκ τούτου, άλλα σύνολα, είτε NVT είτε NPT, χρησιμοποιούνται συχνά για τη μοντελοποίηση βιολογικών συστημάτων.

Στο κανονικό σύνολο (NVT), ο αριθμός των σωματιδίων (N), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T) παραμένουν σταθερά. Η θερμοκρασία του συστήματος διατηρείται με τη χρήση ενός θερμοστάτη, όπως ο θερμοστάτης Berendsen [5], ο θερμοστάτης Nosé-Hoover [6], οι αλυσίδες Nosé-Hoover [7], ο θερμοστάτης Andersen και η δυναμική Langevin [8][9].

Ο θερμοστάτης Berendsen, ο οποίος είναι ο απλούστερος, είναι ένας αλγόριθμος για την αναπροσαρμογή των ταχυτήτων των σωματιδίων σε προσομοιώσεις ΜΔ, ο οποίος ελέγχει τη θερμοκρασία προσομοίωσης λόγω της σύνδεσης μεταξύ της κινητικής ενέργειας, των ταχυτήτων των σωματιδίων και της θερμοκρασίας του συστήματος. Η εξίσωση 1.6 δείχνει ότι η στιγμιαία θερμοκρασία \mathcal{T} ενός συστήματος τη χρονική στιγμή t εξαρτάται από την κινητική ενέργεια που υπάρχει στο σύστημα εκείνη τη στιγμή.

$$\mathcal{T}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad 1.6$$

Στην εξίσωση 1.6, $v_i(t)$ είναι η ταχύτητα του σωματιδίου i , N είναι ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων στο σύστημα και N_f είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας. Η αλλαγή των ταχυτήτων είναι ένας φυσικός τρόπος τροποποίησης της θερμοκρασίας. Ο θερμοστάτης Berendsen μιμείται την ασθενή σύζευξη με κινητική πρώτης τάξης σε ένα εξωτερικό θερμικό λουτρό με δεδομένη θερμοκρασία T_0 [5]. Η απόκλιση της θερμοκρασίας του συστήματος από την T_0 διορθώνεται αργά σύμφωνα με την εξίσωση 1.7,

$$\frac{d\mathcal{T}}{dt} = \frac{T_0 - \mathcal{T}}{\tau} \quad 1.7$$

που σημαίνει ότι μια απόκλιση θερμοκρασίας φθίνει εκθετικά με μια χρονική σταθερά τ .

Στο ισόθερμο-ισοβαρικό (NPT) σύνολο, ο αριθμός των σωματιδίων (N), η πίεση (P) και η θερμοκρασία (T) διατηρούνται. Επομένως, απαιτείται ένας βαροστάτης καθώς και ένας θερμοστάτης. Η προσομοίωση θα είναι πολύ πιο κοντά στις εργαστηριακές συνθήκες, αφού τόσο η θερμοκρασία όσο και η πίεση ελέγχονται. Ορισμένοι βαροστάτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο βαροστάτης Berendsen, ο βαροστάτης Andersen, ο βαροστάτης Nosé-Hoover, ο βαροστάτης Martyna-Tuckerman-Klein, ο βαροστάτης εμβόλου Nosé-Hoover Langevin και ο βαροστάτης Parrinello-Rahman [10].

1.6 Πεδία δυνάμεων

Η δυναμική ενέργεια ενός συστήματος σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής υπολογίζεται με τη χρήση ενός λεγόμενου "πεδίου δυνάμεων", το όνομα του οποίου αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι οι δυνάμεις υπολογίζονται από τις παραγώγους των όρων δυναμικής ενέργειας.

Υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι με τους οποίους τα μόρια αναπαρίστανται στα πεδία δυνάμεων ατομικού επιπέδου: all-atom και united-atom. Στα πεδία δυνάμεων all-atom, οι όροι αλληλεπίδρασης και οι παράμετροι και οι εξισώσεις ορίζονται για κάθε άτομο του συστήματος. Τα πεδία δυνάμεων των united-atom ατόμων λαμβάνουν ρητά υπόψη μόνο τα πολικά άτομα υδρογόνου, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των σωματιδίων για τα οποία πρέπει να υπολογιστούν οι ενέργειες και οι δυνάμεις, ιδίως για τα βαριά σε υδρογόνο βιολογικά και οργανικά μόρια.

Η συνολική δυναμική ενέργεια $U(r)$ υπολογίζεται ως άθροισμα των δεσμικών όρων, για την αλληλεπίδραση των ατόμων που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς (μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών και δίεδρες γωνίες), και των μη δεσμικών όρων, οι οποίοι καθορίζουν τις ηλεκτροστατικές (κουλόμπικες) και τις δυνάμεις Van der Waals (Lennard-Jones). Με απλά λόγια, ένα πεδίο δυνάμεων εφαρμόζει κανόνες στα άτομα για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις τους. Οι μορφές των μαθηματικών συναρτήσεων είναι σε μεγάλο βαθμό παρόμοιες μεταξύ διαφορετικών πεδίων δυνάμεων, αντανακλώντας τον συμβιβασμό μεταξύ της αναπαράστασης της υποκείμενης χημείας και της διατήρησης της απλότητας και της μεταφερσιμότητας. Οι παράμετροι τους έχουν βελτιστοποιηθεί με την πάροδο των ετών με τη διενέργεια συγκρίσεων μεταξύ προσομοιώσεων MD και πειραματικών αποτελεσμάτων.

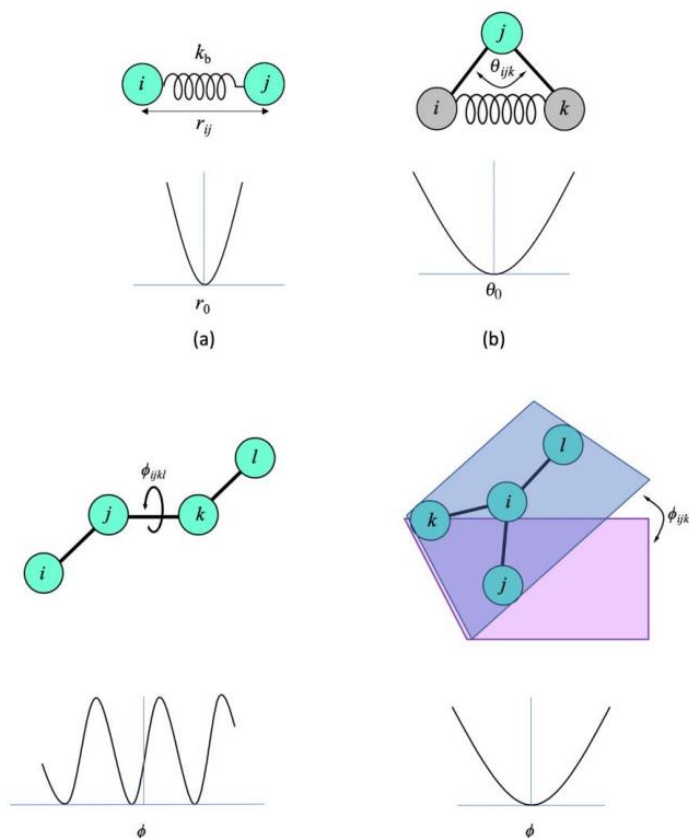
1.6.1 Δεσμευμένοι όροι

Οι δεσμευμένοι όροι που συμβάλλουν στη δυναμική ενέργεια ενός συστήματος δίνονται στην Εξίσωση 1.10 και στο Σχήμα 1. 29. Αυτοί οι όροι είναι σημαντικοί για τον καθορισμό της γεωμετρίας ενός μορίου.

$$U_{\text{bonded}} = U_b(r) + U_a(\theta) + U_d(\phi) + U_{id}(\phi) \quad 1.8$$

$$U_{\text{total}} = U_{\text{bonded}} + U_{\text{non-bonded}}$$

Τα περισσότερα ατομικού επιπέδου πεδία δυνάμεων παρέχουν τέσσερις συνδεδεμένους όρους: $U_b(r)$ αντιπροσωπεύει τη δυναμική ενέργεια της τάνυσης του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων, η $U_a(\theta)$ δίνει τη δυναμική ενέργεια μιας γωνίας μεταξύ τριών ατόμων, η $U_d(\phi)$ δίνει τη δυναμική ενέργεια των ορθών διέδρων (περιστροφή δεσμού) και η $U_{id}(\phi)$ είναι η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας των λεγόμενων "μη ορθών" διέδρων [9]. Κάθε όρος περιγράφεται λεπτομερώς παρακάτω.



Σχήμα 1.3. Διαγραμματική αναπαράσταση των όρων του πεδίου δυνάμεων. (α) απεικονίζει τον όρο της τάνυσης δεσμών για την απόσταση μεταξύ δύο συνδεδεμένων ατόμων, (β) απεικονίζει τον όρο της γωνιακής κάμψης που ορίζεται ως η γωνία θ μεταξύ δύο ατόμων συνδεδεμένων σε ένα κεντρικό άτομο, (γ) απεικονίζει τις διέδρες γωνίες και (δ) τις μη ορθές διέδρες γωνίες, καθώς και τις δυναμικές ενέργειές τους. Ο διεδρικός όρος ορίζεται ως η γωνία ϕ μεταξύ δύο δεσμών μέσω περιστροφής γύρω από έναν κεντρικό δεσμό.

1.6.1.1 Δι-σωματικό δεσμικό δυναμικό τάνυσης

Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας τάνυσης δεσμού έχει συνήθως τη λειτουργική μορφή ενός αρμονικού δυναμικού (Σχήμα 1.3(α)) και γράφεται ως εξής:

$$U_b(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_b(r_{ij} - r_0)^2 \quad 1.9$$

Στην εξίσωση 1.9, r_{ij} είναι το τρέχον μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων i και j τη χρονική στιγμή t , k_b είναι μια σταθερά δύναμης (ελατηρίου) μεταξύ των δύο συνδεδεμένων ατόμων και r_0 είναι το ιδανικό μήκος δεσμού (μήκος δεσμού ισορροπίας), τα οποία διαφέρουν ανάλογα με τη φύση και τη χημική κατάσταση των ατόμων i και j [9][11].

1.6.1.2 Τρι-σωματικό γωνιακό δυναμικό

Το δυναμικό επιμήκυνσης γωνίας διατηρεί μια ιδανική γωνία ή γωνία ισορροπίας μεταξύ τριών ατόμων, i , j και k (Σχήμα 1. 29 (β)) [9]:

$$U_a(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_a(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad 1.10$$

Στην εξίσωση 1.10, θ_{ijk} είναι η τρέχουσα γωνία, k_a είναι η σταθερά της αρμονικής δύναμης (ελατήριο) και θ_0 είναι η ιδανική γωνία μεταξύ των τριών συνδεδεμένων ατόμων, με τις δύο τελευταίες παραμέτρους να εξαρτώνται από τη φύση και τη χημική κατάσταση των ατόμων i , j και k .

1.6.1.3 Τετρα-σωματικό δυναμικό ορθής δίεδρης γωνίας

Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας γωνίας στρέψης (Εξίσωση 1.11), η οποία εξαρτάται από τέσσερα διαδοχικά συνδεδεμένα άτομα, i , j , k και l , χρησιμοποιείται για τον περιορισμό της περιστροφής γύρω από έναν δεσμό (Σχήμα 1.3 (γ)). Ρυθμίζει τη γωνία μεταξύ των επιπέδων που ορίζονται από δύο σύνολα τριών ατόμων που έχουν δύο κοινά άτομα σύμφωνα με:

$$U_d(\phi_{ijkl}) = \sum \frac{1}{2}k_\phi [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta)] \quad 1.11$$

Στην εξίσωση 1.11, το k_ϕ είναι μια σταθερά δύναμης, η οποία είναι ανάλογη του φράγματος περιστροφής, το n αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ελαχίστων και δ είναι η τιμή της γωνίας κατά την οποία μετατοπίζεται η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας [9] [12]. Πολλαπλοί όροι διεδρικών γωνιών μπορούν να συνδυαστούν για ένα ενιαίο σύνολο τεσσάρων ατόμων για να παρέχουν σύνθετες συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας περιστροφής με πολλαπλά ελάχιστα και μέγιστα διαφορετικού ύψους.

1.6.1.4 Τετρα-σωματικό δυναμικό μη-ορθής δίεδρης γωνίας.

Μη ορθοί όροι διεδρικών γωνιών χρησιμοποιούνται για να διατηρηθεί η χειρομορφία (chirality) ενός τετραεδρικού κέντρου σε πεδία δυνάμεων ενωμένων ατόμων όπου ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου παραλείπονται, ή η επιπεδότητα μιας ομάδας ατόμων. Ο ακατάλληλος όρος βασίζεται σε μια τετράδα συνδεδεμένων ατόμων, i, j, k και l , τα οποία μπορεί να είναι τρία άτομα με κέντρο ένα τέταρτο άτομο, βλέπε Σχήμα 1.29 (δ), ή, στην περίπτωση διατήρησης της επιπεδότητας, μπορεί να είναι τέσσερα διαδοχικά άτομα όπως για τον όρο της δίεδρης γωνίας. Το μη-ορθό δυναμικό δίνεται από:

$$U_{id}(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2} k_\phi (\phi_{ijkl} - \phi_0)^2 \quad 1.12$$

όπου ϕ_{ijkl} είναι η τρέχουσα τιμή της δίεδρης γωνίας, ϕ_0 είναι η εξιδανικευμένη τιμή της δίεδρης γωνίας ισορροπίας και k_ϕ είναι η σταθερά της αρμονικής δύναμης για το αρμονικό δυναμικό [9][12].

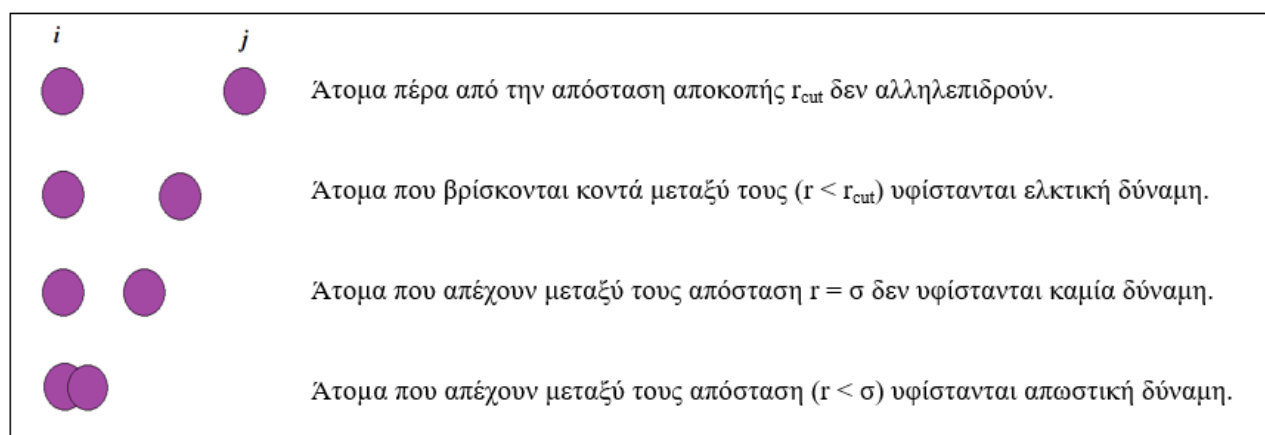
1.6.2 Μη-δεσμευμένοι όροι

Οι όροι αυτοί περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων που δεν είναι άμεσα συνδεδεμένα, με βάση την απόσταση διαχωρισμού τους. Οι μη συνδεδεμένες αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν δύο όρους που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αντίστοιχα.

1.6.2.1 Αλληλεπιδράσεις van der Waals (Lennard-Jones)

Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals περιγράφονται συνήθως από το δυναμικό Lennard-Jones (Εξίσωση 1.13). Αυτή η συνάρτηση δυναμικού χρησιμοποιείται επειδή υπολογίζεται γρήγορα, καθώς οι όροι $1/r_{ij}$ μπορούν να υπολογιστούν απευθείας από το τετράγωνο της δια-ατομικής απόστασης χωρίς να ληφθούν (ακριβές) τετραγωνικές ρίζες, και παρέχει μια αρκετά καλή αναπαράσταση των πραγματικών χημικών αλληλεπιδράσεων.

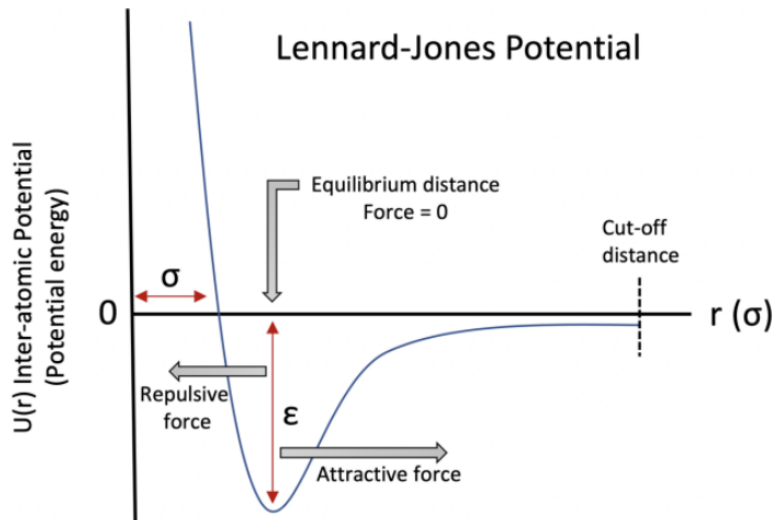
$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 1.13$$



Σχήμα 1.4 Αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ δύο ατόμων συνάρτηση με την απόσταση διαχωρισμού τους r .

Στην εξίσωση 1.13, $U(r_{ij})$ είναι το διαμοριακό δυναμικό μεταξύ δύο ατόμων i και j , r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων, ϵ_{ij} είναι η (ευνοϊκή) δυναμική ενέργεια στην ιδανική διατομική απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων και σ_{ij} , επίσης γνωστή ως ακτίνα Van der Waals, είναι η διατομική απόσταση στην οποία η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας περνά από αρνητική (ευνοϊκή) σε θετική (δυσμενής) και καθορίζει έτσι πόσο κοντά μπορούν να πλησιάσουν δύο σωματίδια (Σχήμα 1.5). Ο όρος $1/r_{ij}^{12}$ αντιπροσωπεύει τις απωθήσεις μικρής εμβέλειας, ενώ το $1/r_{ij}^6$ αντιπροσωπεύει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ δύο σωματιδίων [9]. Το δυναμικό Lennard-Jones μηδενίζεται σε άπειρη απόσταση, ωστόσο οι συνεισφορές είναι σχεδόν μηδενικές ακόμη και σε σχετικά μικρές αποστάσεις. Εξαιτίας αυτού, όπως προαναφέρθηκε, για να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος, το δυναμικό Lennard-Jones συχνά περιορίζεται σε μια απόσταση αποκοπής (Σχήμα 1.5), καθώς οι συνεισφορές Lennard-Jones σε αποστάσεις μεγαλύτερες από αυτή την αποκοπή είναι αμελητέες. Για ορισμένα πεδία

δυνάμεων, το δυναμικό "μετατοπίζεται" ή "αλλάζει" προς τα πάνω καθώς πλησιάζει τις αποστάσεις αποκοπής, έτσι ώστε η τιμή του να είναι μηδενική στην αποκοπή.



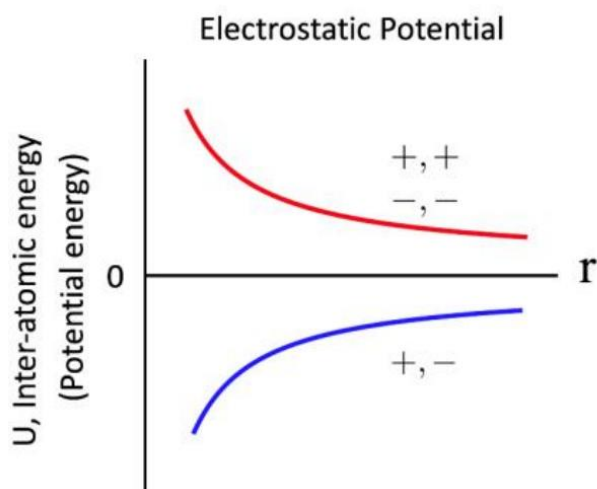
Σχήμα 1. 5. Δυναμικό Lennard-Jones. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος του πηγαδιού (ϵ), τόσο ισχυρότερη είναι η ελκτική αλληλεπίδραση. Το $U(r)$ είναι μηδέν όταν το r είναι ίσο με σ .

1.6.2.2 Ηλεκτροστατικές (κουλόμπικες) αλληλεπιδράσεις.

Η ενέργεια ηλεκτροστατικής ή κουλομπικής αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο μη δεσμευμένων ατόμων υπολογίζεται με τη χρήση του νόμου του Coulomb. Ο νόμος αυτός περιγράφει την ηλεκτροστατική δύναμη μεταξύ δύο σημειακών φορτίων:

$$F = k_e \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \quad 1.14$$

όπου k_e είναι η σταθερά του Coulomb ($k_e = 8.99 \times 10^9 \text{Nm}^2\text{C}^{-2}$), q_i και q_j είναι τα μερικά φορτία των ατόμων i και j , αντίστοιχα, και εξαρτώνται από τους τύπους των ατόμων, και r_{ij} αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ τους. Η ενέργεια δυναμικού Coulomb είναι θετική για αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων με όμοιο φορτίο και αρνητική για αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων και αυξάνει σε μέγεθος σε μικρές τιμές του r_{ij} (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6. Ηλεκτροστατικό (κουλόμπικο) δυναμικό.

Σε αντίθεση με τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς, στη μοριακή δυναμική το μικρότερο ρητό σωματίδιο που εξετάζεται είναι το άτομο και επομένως το φορτίο δεν είναι σιωπηρό. Για να ξεπεραστεί αυτό, στα άτομα αποδίδονται σημειακά φορτία, τα οποία συνήθως κυμαίνονται από -1 έως $+1$ και αναφέρονται ως μερικά φορτία. Τα μεγέθη αυτών των φορτίων καθορίζονται με την προσαρμογή ενός ηλεκτροστατικού δυναμικού στο μόριο ή/και με προσαρμογή με δοκιμή και σφάλμα ώστε να ταιριάζουν με πειραματικά δεδομένα που περιγράφουν τις ιδιότητες του μορίου ή του διαλύματος.

Όπως και για τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb υπολογίζονται επίσης μόνο μέχρι μια ορισμένη διατομική απόσταση, καθώς ο υπολογισμός της απόστασης μεταξύ ζευγών ατόμων είναι ένα από τα πιο δαπανηρά μέρη μιας προσομοίωσης ΜΔ. Πέρα από την απόσταση αποκοπής, οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις προσεγγίζονται με το σχήμα που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας. Τα σχήματα αυτά περιλαμβάνουν το πεδίο αντίδρασης [13][14], το άθροισμα Ewald και το άθροισμα Ewald με πλέγμα σωματιδίων [15].

1.7 Περιορισμοί

Μερικές φορές, χρησιμοποιούνται ειδικά δυναμικά για την εφαρμογή περιορισμών στην κίνηση του συστήματος.

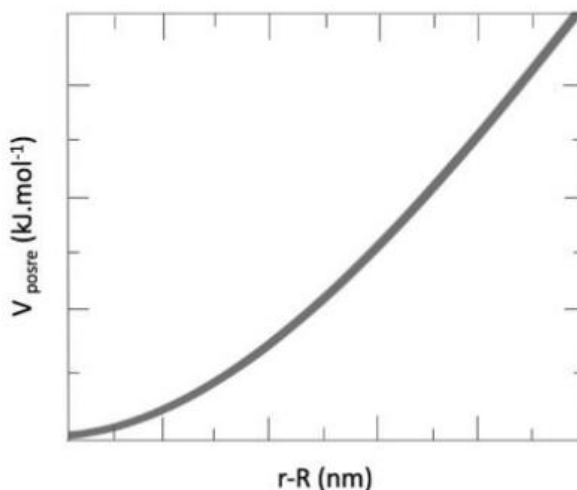
Αυτοί οι περιορισμοί δεν αποτελούν αυστηρά μέρος του πεδίου δυνάμεων, αλλά περιλαμβάνονται για λόγους όπως η ενσωμάτωση γνώσης από πειραματικά δεδομένα.

1.7.1 Περιορισμοί θέσης

Οι περιορισμοί θέσης χρησιμοποιούνται για να αποτρέψουν την αναδιάταξη κρίσιμων και σημαντικών τμημάτων του συστήματος κατά τη διάρκεια της ΜΔ προσομοίωσης. Επιλεγμένα σωματίδια του συστήματος περιορίζονται σε σταθερές θέσεις \mathbf{R}_i σύμφωνα με:

$$V_{pr}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} k_{pr} |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|^2 \quad 1.15$$

όπου \mathbf{r}_i είναι οι τρέχουσες συντεταγμένες καθενός από τα i επιλεγμένα σωματίδια και k_{pr} είναι η σταθερά της αρμονικής δύναμης περιορισμού που καθορίζει την ισχύ των περιορισμών. Είναι επίσης δυνατές και άλλες λειτουργικές μορφές [16]. Οι περιορισμοί θέσης μπορούν να ενεργοποιηθούν ή να απενεργοποιηθούν σε κάθε χωρική διάσταση, πράγμα που σημαίνει ότι τα άτομα μπορούν να περιοριστούν αρμονικά σε μια γραμμή, ένα επίπεδο ή ένα σημείο στον τρισδιάστατο χώρο [17].



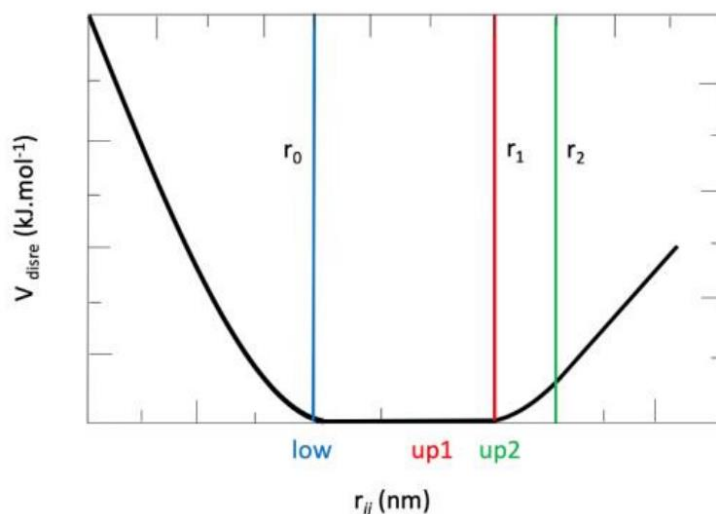
Σχήμα 1.7. Δυναμικό περιορισμού θέσης

1.7.2 Περιορισμοί απόστασης

Οι περιορισμοί απόστασης χρησιμοποιούνται για να διατηρείται η απόσταση μεταξύ ενός ζεύγους ή δύο ομάδων ατόμων κάτω ή πάνω από μια καθορισμένη απόσταση. Μια συνήθης προσέγγιση είναι η χρήση ενός αρμονικού δυναμικού [16] με επίπεδο πυθμένα (Σχήμα 1. 33) V_{dr} που γίνεται γραμμικό σε μεγάλες αποστάσεις (Εξίσωση 1.16) Αυτό σημαίνει ότι το δυναμικό περιορισμού είναι μηδενικό μεταξύ αποστάσεων r_0 και r_1 , είναι αρμονικό για αποστάσεις κάτω από r_0 και πάνω από r_1 , αλλά γίνεται γραμμικό (με αποτέλεσμα μια σταθερή ελκτική δύναμη [17], Εξίσωση 1.17) για αποστάσεις μεγαλύτερες από r_2 , ώστε να αποφευχθούν εξαιρετικά υψηλές δυνάμεις σε μεγάλες αποστάσεις.

$$V_{dr}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2}k_{dr}(r_{ij} - r_0)^2 & \text{for } r_{ij} < r_0 \\ 0 & \text{for } r_0 \leq r_{ij} < r_1 \\ \frac{1}{2}k_{dr}(r_{ij} - r_1)^2 & \text{for } r_1 \leq r_{ij} < r_2 \\ \frac{1}{2}k_{dr}(r_2 - r_1)(2r_{ij} - r_2 - r_1) & \text{for } r_2 \leq r_{ij} \end{cases} \quad 1.16$$

$$F_i = \begin{cases} -k_{dr}(r_{ij} - r_0) \frac{r_{ij}}{r_{ij}} & \text{for } r_{ij} < r_0 \\ 0 & \text{for } r_0 \leq r_{ij} < r_1 \\ -k_{dr}(r_{ij} - r_1) \frac{r_{ij}}{r_{ij}} & \text{for } r_1 \leq r_{ij} < r_2 \\ -k_{dr}(r_2 - r_1) \frac{r_{ij}}{r_{ij}} & \text{for } r_2 \leq r_{ij} \end{cases} \quad 1.17$$



Σχήμα 1. 8. r_0 , r_1 και r_2 , αντίστοιχα στις εξισώσεις 2 και 3, υποδεικνύονται με χρωματιστές γραμμές.

2 Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το θεωρητικό και μαθηματικό υπόβαθρο που είναι απαραίτητο για την ανάλυση που έλαβε χώρα στην παρούσα εργασία.

2.1 Εξισώσεις Maxwell

Θα κάνουμε μια εισαγωγή πάνω στον ηλεκτρομαγνητισμό ξεκινώντας από τις εξισώσεις του Maxwell όπου συνδυάζουν τους νόμους του Gauss για ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο, τον νόμο επαγωγής του Faraday και τον νόμο του Ampere[18][19].

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad 2.1$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j} \quad 2.2$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad 2.3$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad 2.4$$

όπου \mathbf{E} συμβολίζεται το ηλεκτρικό πεδίο, \mathbf{D} η ηλεκτρική μετατόπιση, \mathbf{H} το μαγνητικό πεδίο, \mathbf{B} η μαγνητική επαγωγή, \mathbf{j} η πυκνότητα ρεύματος και ρ η πυκνότητα φορτίου.

Η ηλεκτρική μετατόπιση και το μαγνητικό πεδίο ισούνται με:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad 2.5$$

$$\mathbf{H} = \mu_0^{-1} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad 2.6$$

Όπου \mathbf{P} η πόλωση, \mathbf{M} η μαγνήτιση, ε_0 η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού.

2.2 Κυματικές εξισώσεις

Αφού αντικαταστήσουμε τα \mathbf{D} και \mathbf{B} στις εξισώσεις του Maxwell (2.2, 2.3) μέσω των (2.5, 2.6) λαμβάνουμε[18][19]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \quad 2.7$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad 2.8$$

Έπειτα παίρνουμε τον στροβιλισμό των παραπάνω εξισώσεων :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial(\nabla \times \mathbf{H})}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial(\nabla \times \mathbf{M})}{\partial t} \quad 2.9$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial(\nabla \times \mathbf{E})}{\partial t} + \frac{\partial(\nabla \times \mathbf{P})}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{j} \quad 2.10$$

Και αφού συνδυάσουμε τις εξισώσεις του (2.7, 2.8) στις παραπάνω εξισώσεις (2.9, 2.10) λαμβάνουμε τις ανομοιογενείς κυματικές εξισώσεις :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M} \right) \quad 2.11$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = \nabla \times \mathbf{j} + \nabla \times \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{M}}{\partial t^2} \quad 2.12$$

Η σταθερά c εισήχθη έναντι της $(\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ και η οποία είναι γνωστή ως η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Η έκφραση στις παρενθέσεις της εξίσωσης (2.11) μπορεί να συσχετιστεί με τη συνολική πυκνότητα ρεύματος:

$$\mathbf{j}_t = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_c + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M} \quad 2.13$$

όπου το \mathbf{j} έχει χωριστεί σε μια πυκνότητα ρεύματος πηγής \mathbf{j}_s και μια επαγόμενη πυκνότητα ρεύματος αγωγής \mathbf{j}_c . Οι όροι $\partial \mathbf{P} / \partial t$ και $\nabla \times \mathbf{M}$ αναγνωρίζονται ως η πυκνότητα ρεύματος πόλωσης και η πυκνότητα ρεύματος μαγνήτισης αντίστοιχα.

2.3 Τανυστής τάσεων του Maxwell

Στη μακροσκοπική ηλεκτροδυναμική ο μοναδικός χαρακτήρας των φορτίων και των σχετικών ρευμάτων αποφεύγεται θεωρώντας πυκνότητες φορτίου ρ και πυκνότητες ρεύματος \mathbf{j} . Σε διαφορική μορφή και σε μονάδες SI οι μακροσκοπικές εξισώσεις του Maxwell έχουν τη μορφή[20]:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad 2.14$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad 2.15$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad 2.16$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad 2.17$$

Ο γενικός νόμος για τις δυνάμεις στα ηλεκτρομαγνητικά πεδία βασίζεται στο νόμο διατήρησης της γραμμικής ορμής. Συνεπώς, θα παραγάγουμε αυτόν τον νόμο διατήρησης παρακάτω. Αργότερα θα συζητήσουμε δύο διαφορετικά όρια, το διπολικό όριο και το όριο της επίπεδης διεπιφάνειας. Για απλότητα, θεωρούμε τις εξισώσεις του Maxwell στο κενό. Στην περίπτωση αυτή έχουμε $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$ και $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$. Αργότερα θα ξεφύγουμε από αυτόν τον περιορισμό. Ο νόμος διατήρησης της γραμμικής ορμής είναι εξ ολοκλήρου συνέπεια των εξισώσεων του Maxwell (2.14-2.17), και του νόμου δύναμης του Lorentz,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) &= q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \\ &= \int_V [\rho(\mathbf{r}, t)\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]dV \end{aligned} \quad 2.18$$

Η πρώτη έκφραση ισχύει για ένα απλό φορτίο q που κινείται με ταχύτητα \mathbf{v} και η δεύτερη έκφραση για μια κατανομή φορτίων και ρευμάτων που ικανοποιεί την εξίσωση συνέχειας:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad 2.19$$

το οποίο είναι άμεση συνέπεια των εξισώσεων του Maxwell. Ο νόμος της δύναμης συνδέει τον ηλεκτρομαγνητικό κόσμο με τον μηχανικό. Οι δύο όροι της πρώτης έκφρασης είναι βασικά ορισμοί του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου. Αν λειτουργήσουμε στην πρώτη εξίσωση του Maxwell με $\times \epsilon_0 \mathbf{E}$ και στη δεύτερη εξίσωση με $\times \mu_0 \mathbf{H}$, και στη συνέχεια να προσθέσουμε τις δύο εξισώσεις που προκύπτουν, λαμβάνουμε

$$\epsilon_0 (\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{E} + \mu_0 (\nabla \times \mathbf{H}) \times \mathbf{H} = \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \left[\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \times \mathbf{E} \right] + \frac{1}{c^2} \left[\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \times \mathbf{H} \right] \quad 2.20$$

Παραλείψαμε τα ορίσματα (\mathbf{r}, t) για τα διάφορα πεδία και χρησιμοποιήσαμε $\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$. Οι δύο τελευταίες εκφράσεις στην Εξ. (2.20) μπορούν να συνδυαστούν για να δώσουν $(1/c^2)d/dt[\mathbf{E} \times \mathbf{H}]$. Για την πρώτη έκφραση στην Εξ. (2.20) μπορούμε να γράψουμε:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{E} &= \varepsilon_0 \left[\begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x}(E_x^2 - E^2/2) + \frac{\partial}{\partial y}(E_x E_y) + \frac{\partial}{\partial z}(E_x E_z) \\ \frac{\partial}{\partial x}(E_x E_y) + \frac{\partial}{\partial y}(E_y^2 - E^2/2) + \frac{\partial}{\partial z}(E_y E_z) \\ \frac{\partial}{\partial x}(E_x E_z) + \frac{\partial}{\partial y}(E_y E_z) + \frac{\partial}{\partial z}(E_z^2 - E^2/2) \end{array} \right] - \varepsilon_0 \mathbf{E} \nabla \cdot \mathbf{E} \\ &= \nabla \cdot \left[\varepsilon_0 \mathbf{E} \mathbf{E} - (\varepsilon_0/2) E^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \right] - \rho \mathbf{E} \end{aligned} \quad 2.21$$

όπου η εξίσωση (2.16) χρησιμοποιήθηκε στο τελευταίο βήμα. Ο συμβολισμός $\mathbf{E} \mathbf{E}$ υποδηλώνει το εξωτερικό γινόμενο, $E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2$ είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ συμβολίζει τον μοναδιαίο τανυστή. Μια παρόμοια έκφραση μπορεί να προκύψει για το $\mu_0(\nabla \times \mathbf{H}) \times \mathbf{H}$. Χρησιμοποιώντας αυτές τις δύο εκφράσεις στην Εξ. (2.20), παίρνουμε

$$\nabla \cdot \left[\varepsilon_0 \mathbf{E} \mathbf{E} + \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{H} - \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \right] = \frac{d}{dt} \frac{1}{c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad 2.22$$

Η έκφραση σε παρένθεση στην αριστερή πλευρά ονομάζεται τανυστής τάσεων του Maxwell στο κενό, ο οποίος συνήθως συμβολίζεται ως $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}}$. Σε καρτεσιανές συνιστώσες διαβάζεται ως

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}} &= \left[\varepsilon_0 \mathbf{E} \mathbf{E} + \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{H} - \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \right] \\ &= \left[\begin{array}{cc} \varepsilon_0(E_x^2 - E^2/2) + \mu_0(H_x^2 - H^2/2) & \varepsilon_0 E_x E_y + \mu_0 H_x H_y \\ \varepsilon_0 E_x E_y + \mu_0 H_x H_y & \varepsilon_0(E_y^2 - E^2/2) + \mu_0(H_y^2 - H^2/2) \\ \varepsilon_0 E_x E_z + \mu_0 H_x H_z & \varepsilon_0 E_y E_z + \mu_0 H_y H_z \\ \varepsilon_0 E_x E_z + \mu_0 H_x H_z & \varepsilon_0 E_y E_z + \mu_0 H_y H_z \\ \varepsilon_0(E_z^2 - E^2/2) + \mu_0(H_z^2 - H^2/2) & \end{array} \right]. \end{aligned} \quad 2.23$$

Μετά την ολοκλήρωση της εξίσωσης (2.22) σε έναν αυθαίρετο όγκο V που περιέχει όλες τις πηγές ρ και \mathbf{j} , λαμβάνουμε:

$$\int_V \nabla \cdot \vec{\mathbf{T}} dV = \frac{d}{dt} \frac{1}{c^2} \int_V (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) dV + \int_V (\rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}) dV \quad 2.24$$

Ο τελευταίος όρος αναγνωρίζεται ως μηχανική δύναμη (βλ. Εξ. (2.18)). Το ολοκλήρωμα όγκου στα αριστερά μπορεί να μετατραπεί σε ολοκλήρωμα επιφάνειας χρησιμοποιώντας το νόμο ολοκλήρωσης του Gauss.

$$\int_V \nabla \cdot \vec{\mathbf{T}} dV = \int_{\partial V} \vec{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{n} da \quad 2.25$$

∂V συμβολίζει την επιφάνεια του V , \mathbf{n} το μοναδιαίο διάνυσμα κάθετο στην επιφάνεια και da ένα απειροελάχιστο στοιχείο της επιφάνειας. Στη συνέχεια, καταλήγουμε τελικά στον νόμο διατήρησης της γραμμικής ορμής:

$$\int_{\partial V} \vec{\mathbf{T}}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) da = \frac{d}{dt} [\mathbf{G}_{\text{field}} + \mathbf{G}_{\text{mech}}] \quad 2.26$$

Εδώ, \mathbf{G}_{mech} και $\mathbf{G}_{\text{field}}$ συμβολίζουν τη μηχανική ορμή και την ορμή του πεδίου, αντίστοιχα. Στην εξίσωση (2.26) χρησιμοποιήσαμε την έκφραση του Νεύτωνα για τη μηχανική δύναμη $\mathbf{F} = d/dt \mathbf{G}_{\text{mech}}$ και τον ορισμό της ορμής πεδίου (πυκνότητα Abraham)[21].

$$\mathbf{G}_{\text{field}} = \frac{1}{c^2} \int_V (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) dV \quad 2.27$$

Αυτή είναι η ορμή που μεταφέρεται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο εντός του όγκου V . Δημιουργείται από τους δυναμικούς όρους στις εξισώσεις στροβιλισμού του Maxwell. Η χρονική παράγωγος της ορμής του πεδίου είναι μηδενική όταν υπολογίζεται κατά μέσο όρο για μία περίοδο ταλάντωσης και επομένως η μέση μηχανική δύναμη γίνεται

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \int_{\partial V} \langle \vec{\mathbf{T}}(\mathbf{r}, t) \rangle \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) da \quad 2.28$$

Το (...) υποδηλώνει τον χρονικό μέσο όρο. Η εξίσωση (2.28) έχει γενική ισχύ. Επιτρέπει τον υπολογισμό της μηχανικής δύναμης που ασκείται σε ένα αυθαίρετο σώμα εντός της κλειστής επιφάνειας ∂V . Η δύναμη καθορίζεται εξ ολοκλήρου από τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία στην επιφάνεια ∂V . Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι καμία υλική ιδιότητα δεν εισάγεται στην έκφραση της δύναμης- το σύνολο της πληροφορίας περιέχεται στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Ο μόνος υλικός περιορισμός είναι ότι το σώμα είναι άκαμπτο. Εάν το σώμα παραμορφώνεται όταν υπόκειται σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, πρέπει να συμπεριλάβουμε τις ηλεκτροστρεπτικές και μαγνητοστρεπτικές δυνάμεις. Δεδομένου ότι η περιβάλλουσα επιφάνεια είναι αυθαίρετη, λαμβάνονται τα ίδια αποτελέσματα ανεξάρτητα από το αν τα πεδία αξιολογούνται στην επιφάνεια του σώματος ή στο μακρινό πεδίο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα πεδία που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της δύναμης είναι τα αυτοδύναμα πεδία του προβλήματος, πράγμα που σημαίνει ότι αποτελούν υπέρθεση του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου πεδίου. Επομένως, πριν από τον υπολογισμό της δύναμης, πρέπει να επιλυθούν τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Εάν το αντικείμενο B περιβάλλεται από ένα μέσο που μπορεί να αναπαρασταθεί με αρκετή ακρίβεια από μια μη διασκορπιστική διηλεκτρική σταθερά ϵ και μια μαγνητική επιδεκτικότητα μ), η μηχανική δύναμη μπορεί να υπολογιστεί με τον ίδιο τρόπο εάν αντικαταστήσουμε τον ταυστή τάσεων του Maxwell Εξ. (2.23) με

$$\vec{T} = \left[\epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \mathbf{E} + \mu_0 \mu \mathbf{H} \mathbf{H} - \frac{1}{2} (\epsilon_0 \epsilon E^2 + \mu_0 \mu H^2) \vec{\mathbf{I}} \right] \quad 2.29$$

2.4 Πυκνότητα Δύναμης Lorentz

Επιστέφοντας στον νόμο δυνάμεων που ορίζεται στην Εξ. (2.18) και ας υποθέσουμε ότι όλα τα φορτία και τα ρεύματα είναι δευτερογενείς πηγές που σχετίζονται με την πόλωση \mathbf{P} . Τότε, σύμφωνα με την Εξ. (2.13) μπορούμε να εκφράσουμε την πυκνότητα ρεύματος ως $\mathbf{j} = \partial \mathbf{P} / \partial t$, και η πυκνότητα φορτίου προκύπτει από τον νόμο διατήρησης Εξ.(14.6) ως $\rho = -\nabla \cdot \mathbf{P}$. Εισάγοντας αυτό στον νόμο δυνάμεων προκύπτει:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \int_V \mathbf{f}(\mathbf{r}, t) dV, \mathbf{f}(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{P}) + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \times \mathbf{B} \quad 2.30$$

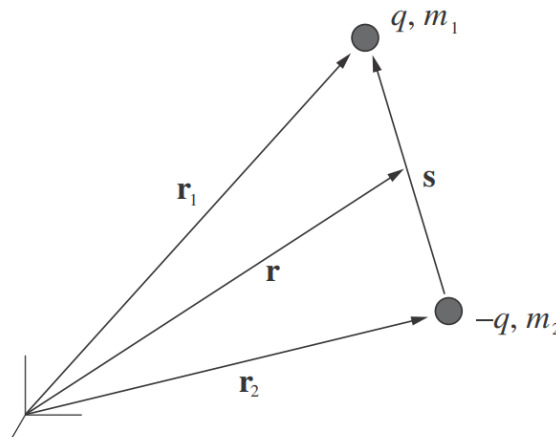
Εδώ το $\mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$ υποδηλώνει την πυκνότητα της δύναμης Lorentz. Η εξίσωση (2.30) δεν χρησιμοποιεί τις ιδιότητες των υλικών και επομένως είναι γενικά έγκυρη. Χρησιμοποιώντας τις καταστατικές σχέσεις, η πόλωση \mathbf{P} μπορεί να εκφραστεί ως προς το ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E} με γραμμικό ή μη γραμμικό τρόπο.

2.5 Η Προσέγγιση Διπόλου

Ένα κβαντισμένο σύστημα δύο επιπέδων, όπως ένα άτομο με μεταβάσεις που περιορίζονται σε δύο καταστάσεις, περιγράφεται καλά από ένα δίπολο. Το ίδιο ισχύει και για ένα μακροσκοπικό σωματίδιο με διαστάσεις πολύ μικρότερες από το μήκος κύματος του φωτός που το φωτίζει (σωματίδιο Rayleigh)[22][23]. Για να εξάγουμε την ηλεκτρομαγνητική δύναμη που δρα σε ένα δίπολο που βρίσκεται στο \mathbf{r}_0 θα μπορούσαμε να εισάγουμε την πόλωση $\mathbf{P} = \mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ στην πυκνότητα δύναμης Lorentz \mathbf{f} . Ομοίως, θα μπορούσαμε να εκφράσουμε το πεδίο \mathbf{E} στον τανυστή τάσεων Maxwell με ένα προσπίπτον πεδίο και το πεδίο που σκεδάζεται από ένα δίπολο. Ενώ και οι δύο αυτές διαδικασίες είναι τυπικά σωστές, είναι πιο διαισθητικό να προσεγγίσουμε τη δύναμη που δρα σε ένα δίπολο από μικροσκοπική άποψη. Θα επιστρέψουμε στην πυκνότητα δύναμης Lorentz αργότερα και θα δείξουμε ότι παράγει τα ίδια αποτελέσματα. Θεωρήστε δύο αντίθετα φορτισμένα σωματίδια με μάζες m_1 και m_2 , που απέχουν μεταξύ τους μια μικρή απόσταση $|\mathbf{s}|$ και φωτίζονται από ένα αυθαίρετο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο \mathbf{E}, \mathbf{B} , όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Στο μη σχετικιστικό όριο, η εξίσωση κίνησης για κάθε σωματίδιο προκύπτει από την εξίσωση (2.18) θέτοντας \mathbf{F} ίσο με $m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1$ και $m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2$, αντίστοιχα. Οι τελείες υποδηλώνουν την παραγωγή ως προς το χρόνο. Δεδομένου ότι τα σωματίδια είναι δέσμια μεταξύ τους, πρέπει να λάβουμε υπόψη την ενέργεια σύνδεσης U . Περιλαμβάνοντας αυτή τη συνεισφορά, η εξίσωση κίνησης για τα δύο σωματίδια έχει ως εξής:

$$m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 = q[\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t) + \dot{\mathbf{r}}_1 \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_1, t)] - \nabla U(\mathbf{r}_1, t) \quad 2.31$$

$$m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = -q[\mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t) + \dot{\mathbf{r}}_2 \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_2, t)] + \nabla U(\mathbf{r}_2, t) \quad 2.32$$



Σχήμα 2.1 Γραφική αναπαράσταση των συμβόλων που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή της μηχανικής δύναμης στο διπολικό όριο. Το r υποδηλώνει τη συντεταγμένη του κέντρου μάζας. Τα δύο σωματίδια συνδέονται μεταξύ τους με το δυναμικό U .

Τα δύο σωματίδια συνιστούν ένα πρόβλημα δύο σωμάτων, το οποίο επιλύεται ευκολότερα με την εισαγωγή της συντεταγμένης του κέντρου μάζας:

$$\mathbf{r} = \frac{m_1}{m_1+m_2} \mathbf{r}_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2} \mathbf{r}_2 \quad 2.33$$

Εκφράζοντας το πρόβλημα ως προς το \mathbf{r} μας επιτρέπει να διαχωρίσουμε την εσωτερική κίνηση των δύο σωματιδίων από την κίνηση του κέντρου μάζας. Το ηλεκτρικό πεδίο στη θέση των δύο σωματιδίων μπορεί να αναπαρασταθεί με ανάπτυγμα Taylor ως εξής:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \cdot \nabla]^n \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \cdot \nabla] \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \dots, \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}_2) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \cdot \nabla]^n \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + [(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \cdot \nabla] \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad 2.34$$

Ένα παρόμοιο ανάπτυγμα μπορεί να βρεθεί για τα $\mathbf{B}(\mathbf{r}_1)$ και $\mathbf{B}(\mathbf{r}_2)$ Για $|\mathbf{s}| \ll \lambda$, όπου λ είναι το μήκος κύματος του πεδίου ακτινοβολίας, τα αναπτύγματα μπορούν να αποκοπούν μετά τον δεύτερο όρο (προσέγγιση διπόλου). Ένας απλός υπολογισμός χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2.31)-(2.34) και τον ορισμό της ροπής του διπόλου

$$\mathbf{p} = q\mathbf{s} \quad 2.35$$

όπου $\mathbf{s} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ οδηγεί στον ακόλουθο τύπο για τη συνολική δύναμη $\mathbf{F} = (m_1 + m_2)\ddot{\mathbf{r}}$ που ασκείται στο σύστημα των σωματιδίων.

$$\mathbf{F} = (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E} + \dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{B} + \dot{\mathbf{r}} \times (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{B} \quad 2.36$$

Εδώ, έχουμε παραλείψει τα επιχειρήματα (\mathbf{r}, t) για λόγους σαφήνειας. Οι αγκύλες στο $(\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E}$ υποδεικνύουν ότι το εσωτερικό γινόμενο $\mathbf{p} \cdot \nabla = (p_x, p_y, p_z) \cdot (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ πρέπει να εκτιμηθεί πριν από τη λειτουργία στο \mathbf{E} . Η εξίσωση (2.36) είναι η κεντρική εξίσωση αυτής της υποενότητας. Αποδίδει τη μηχανική δύναμη που ασκείται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο στα δύο σωματίδια που αντιπροσωπεύονται από τη διπολική ροπή \mathbf{p} . Η δύναμη αποτελείται από τρεις όρους: ο πρώτος προέρχεται από το ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο, ο δεύτερος είναι η γνωστή δύναμη Lorentz και ο τρίτος οφείλεται στην κίνηση στο ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Για μη σχετικιστικές ταχύτητες ($|\mathbf{r}| \ll c$), ο τρίτος όρος είναι πολύ μικρότερος από τους άλλους δύο όρους και θα παραλειφθεί στη συζήτηση που ακολουθεί. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα πεδία που εμφανίζονται στην εξίσωση (2.36) αντιστοιχούν στο

πεδίο διέγερσης. Θεωρείται ότι το σύστημα που αντιπροσωπεύεται από το δίπολο δεν μεταβάλλει τα πεδία. Αυτό διαφέρει από τον γενικό φορμαλισμό που βασίζεται στον ταυστή τάσεων του Maxwell, στον οποίο εξετάζονται τα αυτοδύναμα πεδία. Επιστρέφουμε τώρα στην πυκνότητα της δύναμης Lorentz $\mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$ και δείχνουμε ότι αναπαράγει τους όρους της εξίσωσης (2.36). Θεωρούμε την i -οστή καρτεσιανή συνιστώσα της \mathbf{f} και τη συμβολίζουμε ως f_i , όπου $i \in [x, y, z]$. Ο πρώτος όρος στην έκφραση του f_i (βλ. Εξ. (2.30)) μπορεί να εκφραστεί ως εξής

$$\int_V -E_i(\nabla \cdot \mathbf{P})dV = \int_V (\mathbf{P} \cdot \nabla)E_i dV - \int_{\partial V} (\mathbf{P}E_i) \cdot \mathbf{n}da \quad 2.37$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το θεώρημα του Gauss[18][19]. Τοποθετούμε τώρα ένα δίπολο με πόλωση $\mathbf{P} = \mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ στον όγκο V . Ο τελευταίος όρος στην Εξίσωση (2.37) εξαφανίζεται αν βεβαιωθούμε ότι η αρχή του διπόλου δεν βρίσκεται στην επιφάνεια του όγκου, δηλαδή $\mathbf{r}_0 \notin \partial V$. Στην περίπτωση αυτή, συμβάλλει μόνο ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά της Εξ. (2.37). Μετά την ολοκλήρωση ο όρος αυτός δίνει $(\mathbf{P} \cdot \nabla)E_i$, ο οποίος αντιστοιχεί στον πρώτο όρο της Εξ. (2.36). Ο δεύτερος όρος αναπαράγεται εύκολα αν αντικαταστήσουμε το $\mathbf{P} = \mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ στην έκφραση για την \mathbf{f} στην Εξ. (14.30).

2.6 Χρονική Μέση Δύναμη

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.36) μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

$$\dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{B} = -\mathbf{p} \times \frac{d}{dt} \mathbf{B} + \frac{d}{dt} (\mathbf{p} \times \mathbf{B}) = \mathbf{p} \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{d}{dt} (\mathbf{p} \times \mathbf{B}) \quad 2.38$$

Έχουμε προσεγγίσει το $d\mathbf{B}/dt$ χρησιμοποιώντας το $\partial\mathbf{B}/\partial t$ επειδή η ταχύτητα του κέντρου μάζας υποτίθεται ότι είναι μικρή σε σύγκριση με το c . Αφού εγκαταλείψουμε τον τελευταίο όρο της εξίσωσης (2.36) για τον ίδιο λόγο, έχουμε:

$$\mathbf{F} = (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E} + \mathbf{p} \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{d}{dt} (\mathbf{p} \times \mathbf{B}) \quad 2.39$$

η οποία μπορεί να επαναδιατυπωθεί ως εξής:

$$\mathbf{F} = \sum_i p_i \nabla E_i + \frac{d}{dt} (\mathbf{p} \times \mathbf{B}), i = x, y, z \quad 2.40$$

Στο χρονικό μέσο όρο, ο τελευταίος όρος εξαφανίζεται και η δύναμη μπορεί να μετατραπεί στη συνοπτική μορφή

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \sum_i \langle p_i(t) \nabla E_i(t) \rangle \quad 2.41$$

Όπου $\langle \dots \rangle$ συμβολίζει τον χρονικό μέσο όρο. Συμπεριλάβαμε τα ορίσματα των \mathbf{p} και \mathbf{E} για να τα ξεχωρίσουμε από τα αντίστοιχα σύνθετα πλάτη που παρουσιάζονται σε παρακάτω κεφαλαία.

2.7 Το θεώρημα της διακύμανσης-διασκορπισμού (Fluctuation-dissipation)

Το θεώρημα της διακύμανσης-διασκορπισμού έχει τις ρίζες του στη σχέση του Nyquist για τις διακυμάνσεις της τάσης σε έναν αντιστάτη. Ωστόσο, οι Callen και Welton ήταν αυτοί που κατέληξαν στο θεώρημα στη γενική του μορφή [24]. Η παραγωγή που παρουσιάζεται εδώ είναι καθαρά κλασική. Μια αντικατάσταση στο τέλος της παραγωγής εισάγει τη σταθερά του Planck στο θεώρημα. Θεωρούμε ένα σύστημα νανοκλίμακας με χαρακτηριστικές διαστάσεις πολύ μικρότερες από το μήκος κύματος του φωτός (βλ. Σχήμα 15.1). Αυτό μας επιτρέπει να αντιμετωπίσουμε την αλληλεπίδραση με το σύστημα στην προσέγγιση ηλεκτρικού διπόλου. Η θεωρία μπορεί εύκολα να επεκταθεί συμπεριλαμβάνοντας πολυπολικούς όρους υψηλότερης τάξης. Το σύστημα νανοκλίμακας αποτελείται από πεπερασμένο αριθμό φορτισμένων σωματιδίων με N βαθμούς ελευθερίας. Σε θερμική ισορροπία, η πιθανότητα η διπολική ροπή \mathbf{p} του συστήματος να βρίσκεται στην κατάσταση $s = [q_1 \dots q_N; p_1 \dots p_N]$ δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής:

$$f_{\text{eq}}(s) = f_0 e^{-H_0(s)/(k_B T)} \quad 2.42$$

όπου f_0 είναι μια σταθερά κανονικοποίησης που εξασφαλίζει ότι $\int f_{\text{eq}} ds = 1$. H_0 είναι η Χαμιλτονιανή ισορροπίας του συστήματος, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. q_j και p_j συμβολίζουν τις γενικευμένες συντεταγμένες και τις συζυγείς ορμές, αντίστοιχα. s είναι ένα σημείο στο χώρο φάσεων και μπορεί να θεωρηθεί ως συντομογραφία για όλες τις συντεταγμένες και τις ορμές του συστήματος. Σε θερμική ισορροπία ο μέσος όρος του συνόλου του \mathbf{p} ορίζεται ως εξής:

$$\langle \mathbf{p}(s, t) \rangle = \frac{\int f_{\text{eq}}(s) \mathbf{p}(s, t) ds}{\int f_{\text{eq}}(s) ds} = \langle \mathbf{p} \rangle \quad 2.43$$

όπου η ολοκλήρωση εκτείνεται σε όλες τις συντεταγμένες $[q_1 \dots q_N; p_1 \dots p_N]$. Λόγω της ισορροπίας ο μέσος όρος του συνόλου είναι ανεξάρτητος του χρόνου.

2.7.1 Η συνάρτηση απόκρισης του συστήματος

Ας θεωρήσουμε ένα εξωτερικό πεδίο $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ που διαταράσσει την ισορροπία του συστήματος. Υποθέτοντας ότι η χαρακτηριστική μέγεθος d του συστήματος είναι πολύ μικρότερη από το μήκος κύματος λ , μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση του διπόλου και η Χαμιλτονιανή του διαταραγμένου συστήματος γίνεται:

$$H = H_0 + \delta H = H_0 - \mathbf{p}(s, t) \cdot \mathbf{E}(t) = H_0 - \sum_{k=x,y,z} p_k(s, t) E_k(t) \quad 2.44$$

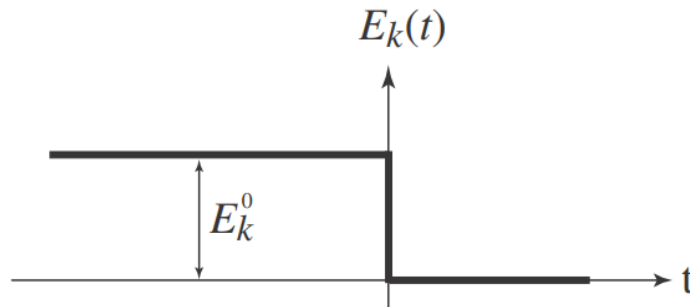
Λόγω της εξωτερικής διαταραχής $\mathbf{E}(t)$ η αναμενόμενη τιμή του \mathbf{p} θα αποκλίνει από τη μέση τιμή ισορροπίας του $\langle \mathbf{p} \rangle$. Θα ονομάζουμε την αναμενόμενη τιμή του \mathbf{p} στο διαταραγμένο σύστημα με $\bar{\mathbf{p}}$ για να τη διακρίνουμε από το $\langle \mathbf{p} \rangle$. Υποθέτουμε ότι η απόκλιση

$$\delta \bar{\mathbf{p}}(t) = \bar{\mathbf{p}}(t) - \langle \mathbf{p} \rangle \quad 2.45$$

είναι μικρό και ότι εξαρτάται γραμμικά από την εξωτερική διαταραχή, δηλ.

$$\delta \bar{p}_j(t) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \int_{-\infty}^t \tilde{\alpha}_{jk}(t - t') E_k(t') dt', j, k = x, y, z \quad 2.45$$

Εδώ, $\tilde{\alpha}_{jk}$ είναι η συνάρτηση απόκρισης του συστήματος. Υποθέσαμε ότι το σύστημα είναι στάσιμο $\tilde{\alpha}_{jk}(t, t') = \tilde{\alpha}_{jk}(t - t')$, και αιτιώδες $\tilde{\alpha}_{jk}(t - t') = 0$ για $t' > t$. Η εξίσωση (2.45) δηλώνει ότι η απόκριση τη χρονική στιγμή t εξαρτάται όχι μόνο από τη διαταραχή τη χρονική στιγμή t αλλά και από τις διαταραχές πριν από το t . Η "μνήμη" του συστήματος περιέχεται στο $\tilde{\alpha}_{jk}$. Στόχος μας είναι να προσδιορίσουμε το $\tilde{\alpha}_{jk}$ ως συνάρτηση των ιδιοτήτων στατιστικής ισορροπίας του συστήματος. Είναι βολικό να θεωρήσουμε τη διαταραχή που φαίνεται στο Σχ. 2.2, η οποία προωθεί το σύστημα από μια πλήρως χαλαρή (ισορροπημένη) κατάσταση σε μια άλλη [25]. Ο χρόνος χαλάρωσης μπορεί διαισθητικά να συσχετιστεί με τη μνήμη της συνάρτησης απόκρισης. Η αποτίμηση της εξίσωσης (2.35) για τη διαταραχή που φαίνεται στο Σχ. 2.2 δίνει:



Σχήμα 2.2 Η χρονική εξάρτηση της εξεταζόμενης διαταραχής. Η διαταραχή εξασφαλίζει την πλήρη χαλάρωση του συστήματος στις χρονικές στιγμές $t = 0$ (αμέσως πριν από το βήμα) και $t \rightarrow \infty$.

$$\delta\bar{p}_j(t) = \frac{E_k^0}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \tilde{\alpha}_{jk}(t-t') dt' = \frac{E_k^0}{2\pi} \int_t^{\infty} \tilde{\alpha}_{jk}(\tau) d\tau \quad 2.46$$

η οποία μπορεί να επιλυθεί για το $\tilde{\alpha}_{jk}$ ως εξής:

$$\tilde{\alpha}_{jk}(t) = -\frac{2\pi}{E_k^0} \Theta(t) \frac{d}{dt} \delta\bar{p}_j(t) \quad 2.47$$

Εδώ, υποθέσαμε ότι το $\tilde{\alpha}_{jk}$ και η χρονική του παράγωγος τείνουν στο μηδέν για χρόνους $t \rightarrow \infty$ και εισαγάγαμε τη βηματική συνάρτηση Heaviside $\Theta(t)$ για να εξασφαλίσουμε την αιτιότητα, $\tilde{\alpha}_{jk}(t-t') = 0$ για $t' > t$ [26]. Σύμφωνα με την εξίσωση (2.47), βρίσκουμε το $\tilde{\alpha}_{jk}$ αν υπολογίσουμε τη χρονική παράγωγο του $\delta\bar{p}_j$ τη χρονική στιγμή t . Η αναμενόμενη τιμή του \mathbf{p} τη χρονική στιγμή t καθορίζεται από τη συνάρτηση κατανομής $f(s)$ στην αρχική χρονική στιγμή $t = 0$ σύμφωνα με

$$\bar{\mathbf{p}}(t) = \frac{\int f(s) \mathbf{p}(s,t) ds}{\int f(s) ds} \quad 2.48$$

Λόγω της θερμικής ισορροπίας τη χρονική στιγμή $t = 0$, η συνάρτηση κατανομής έχει την μορφή:

$$\begin{aligned} f(s) &\propto e^{-[H_0 + \delta H]/(k_B T)} = f_{\text{eq}}(s) e^{-\delta H(s)/(k_B T)} \\ &= f_{\text{eq}}(s) \left(1 - \frac{1}{k_B T} \delta H(s) + \dots \right) \end{aligned} \quad 2.49$$

όπου η $f_{\text{eq}}(s)$ δίνεται από την εξίσωση (2.42). Ο τελευταίος όρος σε παρένθεση είναι το ανάπτυγμα σειράς $\exp[-\delta H(s)/(k_B T)]$. Με εισαγωγή στην Εξ. (2.48) και διατηρώντας μόνο τους όρους μέχρι γραμμικής τάξης στο δH λαμβάνουμε:

$$\bar{\mathbf{p}}(t) = \langle \mathbf{p} \rangle - \frac{1}{k_B T} [\langle \delta H(s) \mathbf{p}(s,t) \rangle - \langle \mathbf{p}(s,t) \rangle \langle \delta H(s) \rangle] \quad 2.50$$

όπου $\langle \dots \rangle$ συμβολίζει την αναμενόμενη τιμή απουσία της διαταραχής, δηλαδή την αναμενόμενη τιμή που υπολογίζεται με τη χρήση της συνάρτησης κατανομής f_{eq} στην εξίσωση (2.42). Δεδομένου ότι $\delta H(s)$ είναι η διαταραχή τη χρονική στιγμή $t = 0$ έχουμε $\delta H(s) = -p_k(s, 0) E_k^0$ και η Εξ. (2.50) μπορεί να ξαναγραφεί ως εξής:

$$\begin{aligned}
\delta\bar{p}_j(t) &= \bar{p}_j(t) - \langle p_j \rangle = -\frac{E_k^0}{k_B T} [\langle p_j \rangle \langle p_k \rangle - \langle p_k(0) p_j(t) \rangle] \\
&= \frac{E_k^0}{k_B T} \langle [p_k(0) - \langle p_k \rangle] [p_j(t) - \langle p_j \rangle] \rangle = \frac{E_k^0}{k_B T} \langle \delta p_k(0) \delta p_j(t) \rangle,
\end{aligned} \tag{2.51}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την εξίσωση (2.43) και ορίσαμε $\delta p_j(t) = [p_j(t) - \langle p_j \rangle]$. Εισάγοντας αυτό το αποτέλεσμα στην Εξ. (2.47) βρίσκουμε τελικά

$$\tilde{\alpha}_{jk}(t) = -\frac{2\pi}{k_B T} \Theta(t) \frac{d}{dt} \langle \delta p_k(0) \delta p_j(t) \rangle \tag{2.52}$$

Αυτό το σημαντικό αποτέλεσμα αναφέρεται συχνά ως “time-domain fluctuation–dissipation theorem”[27]. Δηλώνει ότι η απόκριση του συστήματος σε ένα ασθενές εξωτερικό πεδίο μπορεί να εκφραστεί σε όρους των διακυμάνσεων του συστήματος απουσία του εξωτερικού πεδίου. Παρατηρήστε ότι η συνάρτηση συσχέτισης $\langle \delta p_k(0) \delta p_j(t) \rangle$ είναι μια ιδιότητα του στάσιμου συστήματος ισορροπίας και ότι η συνάρτηση συσχέτισης μπορεί να μετατοπιστεί κατά ένα αυθαίρετο χρόνο τ ως εξής

$$\langle \delta p_k(0) \delta p_j(t) \rangle = \langle \delta p_k(\tau) \delta p_j(t + \tau) \rangle \tag{2.53}$$

Για πολλά προβλήματα είναι βολικό να εκφράσουμε την εξίσωση (2.52) στο πεδίο της συχνότητας χρησιμοποιώντας τους μετασχηματισμούς Fourier:

$$\alpha_{jk}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}_{jk}(t) e^{i\omega t} dt, \quad \delta\hat{p}_j(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \delta p_j(t) e^{i\omega t} dt \tag{2.54}$$

Η συνάρτηση συσχέτισης στο πεδίο της συχνότητας $\langle \delta\hat{p}_j(\omega) \delta\hat{p}_k^*(\omega') \rangle$ μπορεί να υπολογιστεί αντικαθιστώντας τους μετασχηματισμούς Fourier για $\delta\hat{p}_j(\omega)$ και $\delta\hat{p}_k^*(\omega')$ ως εξής:

$$\begin{aligned}
\langle \delta\hat{p}_j(\omega) \delta\hat{p}_k^*(\omega') \rangle &= \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \langle \delta p_j(\tau') \delta p_k(\tau) \rangle e^{i[\omega\tau' - \omega'\tau]} d\tau' d\tau \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \langle \delta p_k(\tau) \delta p_j(t + \tau) \rangle e^{i[\omega - \omega']\tau} e^{i\omega t} d\tau dt
\end{aligned} \tag{2.55}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την αντικατάσταση $\tau' = \tau + t$. Λόγω της στατικότητας (stationarity), η συνάρτηση συσχέτισης στο ολοκλήρωμα δεν εξαρτάται από το τ και η ολοκλήρωση επί του τ ανάγεται σε συνάρτηση δέλτα. Η τελική σχέση είναι γνωστή ως θεώρημα Wiener-Khintchine[28]:

$$\langle \delta\hat{p}_j(\omega)\delta\hat{p}_k^*(\omega') \rangle = \delta(\omega - \omega') \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta p_k(\tau)\delta p_j(t + \tau) \rangle e^{i\omega t} dt \quad 2.56$$

το οποίο αποδεικνύει ότι οι φασματικές συνιστώσες που ανήκουν σε διαφορετικές συχνότητες δεν συσχετίζονται. Το ολοκλήρωμα στη δεξιά πλευρά είναι γνωστό ως φασματική πυκνότητα. Για να λάβουμε μια φασματική αναπαράσταση του θεωρήματος διακύμανσης-διασκορπισμού, πρέπει να μετασχηματίσουμε την εξίσωση Fourier (15.12). Η δεξιά πλευρά οδηγεί σε μια συμβολή μεταξύ του φάσματος της βηματικής συνάρτησης, $\hat{\Theta}(\omega)$, και του φάσματος $d/dt\langle \delta p_k(0)\delta p_j(t) \rangle$. Για να απαλλαγούμε από το φανταστικό μέρος του $\hat{\Theta}$ λύνουμε για το $\alpha_{jk}(\omega) - \alpha_{kj}^*(\omega)$ αντί για το $\alpha_{jk}(\omega)$. Κάνοντας χρήση της στασιμότητας, του θεωρήματος Wiener-Khintchine και του γεγονότος ότι το $\langle \delta p_k(\tau)\delta p_j(t + \tau) \rangle$ είναι πραγματικό, λαμβάνουμε:

$$[\alpha_{jk}(\omega) - \alpha_{kj}^*(\omega)]\delta(\omega - \omega') = \frac{2\pi i\omega}{k_B T} \langle \delta\hat{p}_j(\omega)\delta\hat{p}_k^*(\omega') \rangle \quad 2.57$$

Αυτό είναι το ανάλογο της εξίσωσης (2.52) στο πεδίο της συχνότητας. Ο παράγοντας $k_B T$ μπορεί να αναγνωριστεί ως η μέση ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας ενός σωματιδίου στο σύστημα (equipartition principle). Αυτή η μέση ενέργεια βασίζεται στην υπόθεση ότι η κατανομή της ενέργειας των ηλεκτρομαγνητικών τρόπων είναι συνεχής. Ωστόσο, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, οι τρόποι αυτοί μπορούν να λάβουν μόνο διακριτές τιμές ενέργειας που διαχωρίζονται με $\Delta E = \hbar\omega$ και, κατά συνέπεια, η μέση ενέργεια $k_B T$ πρέπει να αντικατασταθεί ως εξής:

$$k_B T \rightarrow \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} + \hbar\omega \quad 2.58$$

η οποία αντιστοιχεί στη μέση ενέργεια του κβαντικού ταλαντωτή (πρώτος όρος) συν την ενέργεια μηδενικού σημείου $\hbar\omega$ (δεύτερος όρος). Επιλέγουμε $\hbar\omega$ αντί για $\hbar\omega/2$ για να είμαστε συνεπείς με την κβαντική θεωρία, η οποία απαιτεί το $\langle \delta\hat{p}_j(\omega)\delta\hat{p}_k^*(\omega') \rangle$ να είναι μια αντι-κανονικά διατεταγμένη ποσότητα για $\omega > 0$.

Στο όριο $\hbar \rightarrow 0$ ή $\hbar\omega \ll k_B T$ η αντικατάσταση (2.58) ανακτά την κλασική τιμή του $k_B T$. Η αναδιατύπωση της δεξιάς πλευράς της εξίσωσης (2.58) ως $\hbar\omega / \{1 - \exp[-\hbar\omega / (k_B T)]\}$ και η αντικατάσταση στην εξίσωση (2.57) αποδίδει την κβαντική εκδοχή του θεωρήματος της διακύμανσης- διασκορπισμού [4, 5]:

$$\langle \delta \hat{p}_j(\omega) \delta \hat{p}_k^*(\omega') \rangle = \frac{1}{2\pi i \omega} \left[\frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega / (k_B T)}} \right] [\alpha_{jk}(\omega) - \alpha_{kj}^*(\omega)] \delta(\omega - \omega') \quad 2.59$$

Ενώ η διάχυση συνδέεται με τη δεξιά πλευρά, η αριστερή πλευρά αντιπροσωπεύει τις διακυμάνσεις του συστήματος ισορροπίας. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η κβαντομηχανική οδηγεί σε διάχυση ακόμη και για θερμοκρασίες στο απόλυτο μηδέν. Οι υπόλοιπες διακυμάνσεις επηρεάζουν μόνο τις θετικές συχνότητες! Αυτό μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό παρατηρώντας το ακόλουθο όριο:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega / (k_B T)}} \right] = \Theta(\omega) = \begin{cases} 1 & \omega > 0 \\ 1/2 & \omega = 0 \\ 0 & \omega < 0 \end{cases} \quad 2.60$$

Το θεώρημα της διακύμανσης-διάχυσης μπορεί να γενικευτεί ώστε να συμπεριλάβει τη χωρική εξάρτηση των πηγών. Αποδεικνύεται ότι εφόσον η συνάρτηση απόκρισης του συστήματος είναι τοπική, δηλαδή $\tilde{\epsilon}_{jk}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\epsilon}_{jk}(t)$ ή $\epsilon_{jk}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_{jk}(\omega)$, οι διακυμάνσεις σε δύο διαφορετικές χωρικές συντεταγμένες είναι ασυσχέτιστες [6]. Για μια κυμαινόμενη πυκνότητα ρεύματος $\delta \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ σε ένα ισότροπο και ομογενές μέσο με διηλεκτρική σταθερά $\epsilon(\omega)$, η Εξ. (2.59) μπορεί να γενικευτεί ως εξής [7].

$$\langle \delta \hat{j}_j(\mathbf{r}, \omega) \delta \hat{j}_k^*(\mathbf{r}', \omega') \rangle = \frac{\omega \epsilon_0}{\pi} \epsilon''(\omega) \left[\frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega / (k_B T)}} \right] \delta(\omega - \omega') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{jk} \quad 2.61$$

ϵ'' είναι το φανταστικό μέρος του ϵ , $\delta \hat{j}$ δηλώνει τον μετασχηματισμό Fourier του $\delta \mathbf{j}$ και το δέλτα Kronecker δ_{jk} είναι συνέπεια της ισοτροπίας.

2.7.2 Θόρυβος Johnson

Τέλος, γράφουμε το θεώρημα της διακύμανσης-διάχυσης στη μορφή που αναπτύχθηκε αρχικά από τους Callen και Welton [24]. Σημειώνουμε ότι η διακυμαινόμενη διπολική ροπή $\delta\mathbf{p}$ σχετίζεται με ένα τοπικό στοχαστικό ηλεκτρικό πεδίο $\delta\mathbf{E}$ σύμφωνα με

$$\delta\hat{p}_j(\omega) = \sum_k \alpha_{jk}(\omega)\delta\hat{E}_k(\omega), j, k = x, y, z \quad 2.62$$

η οποία προκύπτει άμεσα από τη σχέση στο πεδίο του χρόνου της εξίσωσης (2.45) με τη χρήση των ορισμών των μετασχηματισμών Fourier στην εξίσωση (2.54). Η αντικατάσταση της γραμμικής σχέσης στην εξίσωση (2.59) οδηγεί στη σχέση

$$\langle \delta\hat{E}_j(\omega)\delta\hat{E}_k^*(\omega') \rangle = \frac{1}{2\pi i\omega} \left[\frac{\hbar\omega}{1-e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} \right] [\alpha_{kj}^{*-1}(\omega) - \alpha_{jk}^{-1}(\omega)] \delta(\omega - \omega') \quad 2.63$$

Η εξίσωση αυτή αποδίδει τη συσχέτιση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου που προκαλείται από το κυμαινόμενο δίπολο.

Η ολοκλήρωση και στις δύο πλευρές επί του ω και η εφαρμογή του θεωρήματος Wiener-Khintchine οδηγεί σε

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi i\omega} \left[\frac{\hbar\omega}{1-e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} \right] [\alpha_{kj}^{*-1}(\omega) - \alpha_{jk}^{-1}(\omega)] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta E_k(\tau)\delta E_j(t + \tau) \rangle e^{i\omega t} dt. \end{aligned} \quad 2.64$$

Περαιτέρω ολοκλήρωση επί του ω οδηγεί σε μια συνάρτηση δέλτα στη δεξιά πλευρά, η οποία επιτρέπει την αξιολόγηση του χρονικού ολοκληρώματος. Το τελικό αποτέλεσμα έχει ως εξής

$$\langle \delta E_k(\tau)\delta E_j(\tau) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i\omega} \left[\frac{\hbar\omega}{1-e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} \right] [\alpha_{kj}^{*-1}(\omega) - \alpha_{jk}^{-1}(\omega)] d\omega \quad 2.65$$

Εφαρμόζουμε τώρα αυτόν τον τύπο στις διακυμάνσεις του φορτίου σε έναν αντιστάτη. Η διακυμαινόμενη πυκνότητα ρεύματος μπορεί να εκφραστεί ως προς τη διακυμαινόμενη διπολική ροπή ως $\delta j = d/dt[\delta p]\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Υποθέτοντας έναν ισότροπο αντιστάτη ($j = k$), η σχέση μεταξύ ρεύματος και πεδίου στο φασματικό πεδίο γίνεται $\delta\hat{j}(\omega) = -i\omega\alpha(\omega)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta\hat{E}$, γεγονός που μας επιτρέπει να ταυτίσουμε τον όρο $[-i\omega\alpha(\omega)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]^{-1}$ με την ειδική αντίσταση $\rho(\omega)$.

Υποθέτοντας ότι η $\rho(\omega)$ είναι πραγματική, μπορούμε να εκφράσουμε την εξίσωση (2.65) ως εξής

$$\langle \delta E^2 \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} \right] \rho(\omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\omega \quad 2.66$$

η οποία μπορεί να ξαναγραφεί ως προς την τάση V και την αντίσταση R ως εξής

$$\begin{aligned} \langle \delta V^2 \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} \right] R(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left\{ \left[\frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} \right] R(\omega) - \left[\frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}} - \hbar\omega \right] R(-\omega) \right\} d\omega \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} + \frac{1}{2} \hbar\omega \right] R(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad 2.67$$

Μειώσαμε το εύρος ολοκλήρωσης στο $[0 \dots \infty]$ και χρησιμοποιήσαμε το $R(\omega) = -R(-\omega)$. Η αριστερή πλευρά μπορεί να ταυτιστεί με τις μέσες τετραγωνικές διακυμάνσεις της τάσης. Για θερμοκρασίες $k_B T \gg \hbar\omega$, η οποία πληρούται για κάθε πρακτική συχνότητα σε θερμοκρασία δωματίου, μπορούμε να αντικαταστήσουμε την έκφραση στην παρένθεση με το κλασικό της όριο $k_B T$. Επιπλέον, για ένα σύστημα με πεπερασμένο εύρος ζώνης $B = (\omega_{max} - \omega_{min})/(2\pi)$ και αντίσταση ανεξάρτητη από τη συχνότητα λαμβάνουμε

$$\langle \delta V^2 \rangle = 4k_B T B R \quad 2.68$$

Αυτός είναι ο γνωστός τύπος για τον λευκό θόρυβο, που ονομάζεται επίσης θόρυβος Johnson και παράγεται στα ηλεκτρικά κυκλώματα από αντιστάσεις.

2.7.3 Απώλειες λόγω διακυμαινόμενων εξωτερικών πεδίων

Εξάγαμε τη διασπορά ενός συστήματος ως συνάρτηση των διακυμάνσεων του φορτίου του. Εδώ σκοπεύουμε να εκφράσουμε τη διάχυση ως προς τα πεδία που δημιουργούν τα κυμαινόμενα φορτία. Η πυκνότητα ρεύματος $\delta\mathbf{j}$ στην εξίσωση (2.61) δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο σύμφωνα με τη σχέση[29]:

$$\delta\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \int_{V_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \delta\mathbf{j}(\mathbf{r}_0, \omega) d^3\mathbf{r}_0 \quad 2.69$$

όπου όλα τα ρεύματα περιορίζονται στην περιοχή πηγής V_0 . Πολλαπλασιάζοντας την παραπάνω έκφραση με την αντίστοιχη έκφραση για το πεδίο $\delta\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', \omega')$, λαμβάνοντας το μέσο όρο του συνόλου και εφαρμόζοντας την Εξ. (2.61) προκύπτει

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{E}_j(\mathbf{r}, \omega) \delta\hat{E}_k^*(\mathbf{r}', \omega') \rangle &= \frac{\omega^3}{\pi c^4 \epsilon_0} \left[\frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega / (k_B T)}} \right] \delta(\omega - \omega') \\ &\times \sum_n \int_{V_0} G_{jn}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \epsilon''(\omega) G_{kn}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0; \omega) d^3 \mathbf{r}_0 \end{aligned} \quad 2.70$$

Σημειώνουμε τώρα ότι οι διηλεκτρικές ιδιότητες της περιοχής της πηγής καθορίζονται όχι μόνο από το ϵ'' αλλά και από το \mathbf{G} επειδή ο ορισμός του εξαρτάται από τον παράγοντα $k^2 = (\omega/c)^2 \epsilon(\omega)$ (βλ. Εξ. (2.87)). Επομένως, είναι δυνατόν να ξαναγράψουμε την παραπάνω εξίσωση για τους συσχετισμούς του ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιώντας την ταυτότητα [8, 9]

$$\frac{\omega^2}{c^2} \sum_n \int_{V_0} G_{jn}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \epsilon''(\omega) G_{kn}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0; \omega) d^3 \mathbf{r}_0 = \text{Im}\{G_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)\} \quad 2.71$$

η οποία μπορεί να προκύψει με τη χρήση του $G_{ij}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega) = G_{ji}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$, απαιτώντας ότι η συνάρτηση Green είναι μηδέν στο άπειρο και κάνοντας χρήση του ορισμού του \mathbf{G} . Προκειμένου η \mathbf{G} να είναι μηδέν στο άπειρο, η \mathbf{G} πρέπει να αποτελείται από ένα εξερχόμενο και ένα εισερχόμενο μέρος, εξασφαλίζοντας ότι δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά ενέργειας, δηλαδή το διάνυσμα Poynting κατά μέσο όρο στο χρόνο πρέπει να είναι μηδέν για οποιοδήποτε σημείο του χώρου. Αυτή η συνθήκη εξασφαλίζει ότι όλα τα φορτία βρίσκονται σε ισορροπία με το πεδίο ακτινοβολίας [10].

Το θεώρημα διακύμανσης-διασποράς για το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί τώρα να εκφραστεί μόνο ως προς τη συνάρτηση Green ως εξής

$$\langle \delta\hat{E}_j(\mathbf{r}, \omega) \delta\hat{E}_k^*(\mathbf{r}', \omega') \rangle = \frac{\omega}{\pi c^2 \epsilon_0} \left[\frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega / (k_B T)}} \right] \text{Im}\{G_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)\} \delta(\omega - \omega') \quad 2.72$$

Το αποτέλεσμα αυτό καθιερώνει την αντιστοιχία μεταξύ των διακυμάνσεων πεδίου (αριστερή πλευρά) και της διασποράς (δεξιά πλευρά), η οποία εκφράζεται ως προς το φανταστικό μέρος της συνάρτησης Green.

Όπως και προηγουμένως, το αποτέλεσμα ισχύει αυστηρά μόνο σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή όταν το πεδίο και οι πηγές βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία.

2.8 Ατομικοί δεσμοί στα στερεά υλικά και δυνάμεις δεσμού

Η κατανόηση πολλών από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών βασίζεται στη γνώση των διατομικών δυνάμεων που συνδέουν τα άτομα μεταξύ τους. Ίσως οι αρχές του ατομικού δεσμού να απεικονίζονται καλύτερα με την εξέταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο απομονωμένων ατόμων καθώς αυτά έρχονται σε κοντινή απόσταση από μια άπειρη απόσταση. Σε μεγάλες αποστάσεις, οι αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες, αλλά καθώς τα άτομα πλησιάζουν, το ένα ασκεί δυνάμεις στο άλλο. Οι δυνάμεις αυτές είναι δύο ειδών, ελκτικές και απωστικές, και το μέγεθος της καθεμιάς είναι συνάρτηση της διατομικής απόστασης. Η προέλευση μιας ελκτικής δύναμης F_A εξαρτάται από τον ιδιαίτερο τύπο δεσμού που υπάρχει μεταξύ των δύο ατόμων και το μέγεθός της μεταβάλλεται ανάλογα με την απόσταση. Τελικά, τα εξωτερικά ηλεκτρονικά κελύφη των δύο ατόμων αρχίζουν να επικαλύπτονται και μια ισχυρή απωστική δύναμη F_R μπαίνει στο παιχνίδι. Η συνολική δύναμη F_N μεταξύ των δύο ατόμων είναι το άθροισμα των ελκτικών και απωστικών συνιστωσών[30], δηλαδή:

$$F_N = F_A + F_R \quad 2.73$$

Όταν η F_A και η F_R ισορροπούν ή εξισώνονται, δεν υπάρχει συνισταμένη δύναμη

$$F_A + F_R = 0 \quad 2.74$$

Τότε υπάρχει κατάσταση ισορροπίας. Τα κέντρα των δύο ατόμων θα παραμείνουν χωρισμένα κατά την απόσταση ισορροπίας r_0 . Για πολλά άτομα, το r_0 είναι περίπου 0.3 nm (3 Å). Μόλις βρεθούν σε αυτή τη θέση, τα δύο άτομα θα εξουδετερώσουν κάθε προσπάθεια διαχωρισμού τους με μια ελκτική δύναμη, ή να τα ωθήσουν μεταξύ τους με μια απωστική δράση.

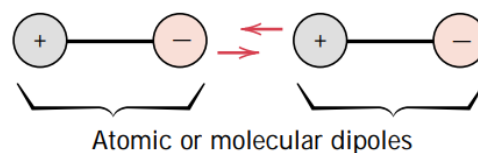
Τρεις διαφορετικοί τύποι Πρωτογενών (Primary) ή χημικών δεσμών συναντώνται στα στερεά - ιοντικός, ομοιοπολικός και μεταλλικός[30]. Για κάθε τύπο, ο δεσμός περιλαμβάνει αναγκαστικά τα ηλεκτρόνια σθένους- επιπλέον, η φύση του δεσμού

εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων που τον αποτελούν. Σε γενικές γραμμές, καθένας από αυτούς τους τρεις τύπους δεσμών προκύπτει από την τάση των ατόμων να λαμβάνουν σταθερές ηλεκτρονιακές δομές, όπως αυτές των αδρανών αερίων, γεμίζοντας πλήρως το εξώτατο ηλεκτρονιακό κέλυφος. Δευτερεύοντες (Secondary) ή φυσικές δυνάμεις και ενέργειες απαντώνται επίσης σε πολλά στερεά υλικά- είναι ασθενέστερες από τις πρωτογενείς, αλλά παρ' όλα αυτά επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες ορισμένων υλικών. Σε αυτήν την εργασία θα ασχοληθούμε με τις δευτερεύοντες δυνάμεις .

2.8.1 Δευτερέων δεσμός ή δεσμός Van der Waals

Οι δευτερεύοντες, οι δεσμοί Van der Waals ή οι φυσικοί δεσμοί είναι ασθενείς σε σύγκριση με τους πρωτεύοντες ή τους χημικούς δεσμούς- οι ενέργειες δεσμού είναι συνήθως της τάξης των 10 kJ/mol (0.1 eV/άτομο). Ο δευτερογενής δεσμός υφίσταται μεταξύ σχεδόν όλων των ατόμων ή μορίων, αλλά η παρουσία του μπορεί να επισκιάζεται εάν υπάρχει κάποιος από τους τρεις πρωτογενείς τύπους δεσμών. Ο δευτερογενής δεσμός είναι εμφανής για τα αδρανή αέρια, τα οποία έχουν σταθερές ηλεκτρονιακές δομές και, επιπλέον, μεταξύ μορίων σε μοριακές δομές που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες[30].

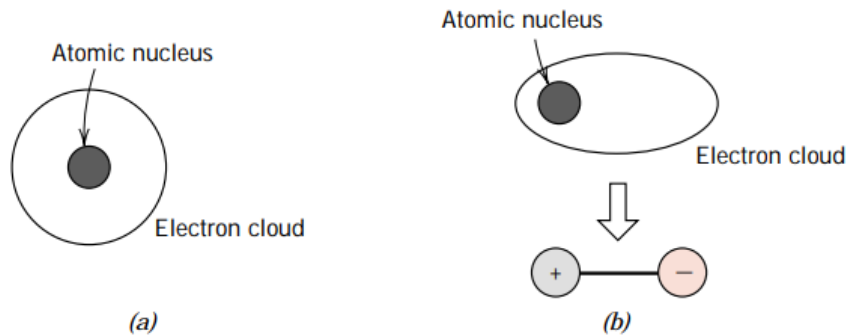
Οι δευτερεύοντες δεσμοί προκύπτουν από ατομικά ή μοριακά δίπολα. Στην ουσία, ένα ηλεκτρικό δίπολο δημιουργείται κάθε φορά που υπάρχει κάποιος διαχωρισμός των θετικών και αρνητικών τμημάτων ενός ατόμου ή μορίου. Ο δεσμός προκύπτει από την έλξη Coulomb μεταξύ του θετικού άκρου ενός διπόλου και της αρνητικής περιοχής ενός γειτονικού διπόλου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα2.2 Σχηματική απεικόνιση του Van der Waals μεταξύ δύο διπόλων.

Ένα δίπολο μπορεί να δημιουργηθεί ή να προκληθεί σε ένα άτομο ή μόριο που είναι κανονικά ηλεκτρικά συμμετρικό, δηλαδή η συνολική χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων είναι συμμετρική σε σχέση με τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3a. Όλα τα άτομα υφίστανται συνεχή δονητική κίνηση που μπορεί να προκαλέσει στιγμιαίες και σύντομες στρεβλώσεις αυτής της ηλεκτρικής συμμετρίας για ορισμένα από τα άτομα ή τα μόρια και τη δημιουργία μικρών ηλεκτρικών διπόλων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3b, . Ένα από αυτά τα δίπολα

μπορεί με τη σειρά του να προκαλέσει μετατόπιση της κατανομής των ηλεκτρονίων ενός γειτονικού μορίου ή ατόμου, η οποία προκαλεί το δεύτερο να γίνει επίσης δίπολο που στη συνέχεια έλκεται ή συνδέεται ασθενώς με το πρώτο. Αυτή η ελκτική ηλεκτρομαγνητική δύναμη αναφέρεται ως δύναμη διασποράς. Για μικρές αποστάσεις μεταξύ δύο σωμάτων, η δύναμη ονομάζεται δύναμη Van der Waals, ενώ σε μεγαλύτερες αποστάσεις ονομάζεται δύναμη Casimir. Αν και οι δυνάμεις αυτές είναι μικρές σε μακροσκοπικές κλίμακες, δεν μπορούν να αγνοηθούν στις κλίμακες των νανοδομών. Η υγροποίηση και, σε ορισμένες περιπτώσεις, η στερεοποίηση των αδρανών αερίων και άλλων ηλεκτρικά ουδέτερων και συμμετρικών μορίων, όπως το H_2 και το Cl_2 , πραγματοποιούνται εξαιτίας αυτού του τύπου δεσμών. Οι θερμοκρασίες τήξης και βρασμού είναι εξαιρετικά χαμηλές στα υλικά για τα οποία επικρατούν οι δεσμοί Van der Waals από όλους τους δυνατούς διαμοριακούς δεσμούς, αυτοί είναι οι ασθενέστεροι[30].



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση (a) ενός ηλεκτρικά συμμετρικού ατόμου και (b) ενός επαγόμενου ατομικού διπόλου.

2.9 Δυνάμεις επαγόμενες από διακυμάνσεις

Σε αυτή την ενότητα θα εξάγουμε τη δύναμη που ασκείται σε ένα μικρό πολωμένο σωματίδιο σε ένα αυθαίρετο περιβάλλον. Για να απλοποιήσουμε τον συμβολισμό υποθέτουμε ότι όλες οι διακυμάνσεις έχουν μηδενική μέση τιμή. Αυτό μας επιτρέπει να γράψουμε $\mathbf{p}(t) = \delta\mathbf{p}(t)$ και $\mathbf{E}(t) = \delta\mathbf{E}(t)$. Για τον υπολογισμό της δύναμης που ασκείται σε ένα πολωμένο σωματίδιο που βρίσκεται στο $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ χρησιμοποιούμε την έκφραση για τη δύναμη κλίσης που προέκυψε στην ενότητα 2.5 (βλ. Εξ. (2.41)). Ωστόσο, πρέπει να θεωρήσουμε ότι τόσο το πεδίο \mathbf{E} όσο και η διπολική ροπή \mathbf{p} έχουν κυμαινόμενο και επαγόμενο μέρος. Επομένως:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_0) \rangle = \sum_i \left[\left\langle p_i^{(in)}(t) \nabla E_i^{(ffl)}(\mathbf{r}_0, t) \right\rangle + \left\langle p_i^{(fl)}(t) \nabla E_i^{(in)}(\mathbf{r}_0, t) \right\rangle \right] \quad 2.75$$

όπου $i = \{ x, y, z \}$. Ο πρώτος όρος περιγράφει τις διακυμάνσεις του πεδίου (αυθόρμητες και θερμικές) που συσχετίζονται με την επαγόμενη διπολική ροπή σύμφωνα με τη σχέση:

$$\hat{\mathbf{p}}^{(\text{in})}(\omega) = \alpha_1(\omega) \hat{\mathbf{E}}^{(\text{ff})}(\mathbf{r}_0, \omega) \quad 2.76$$

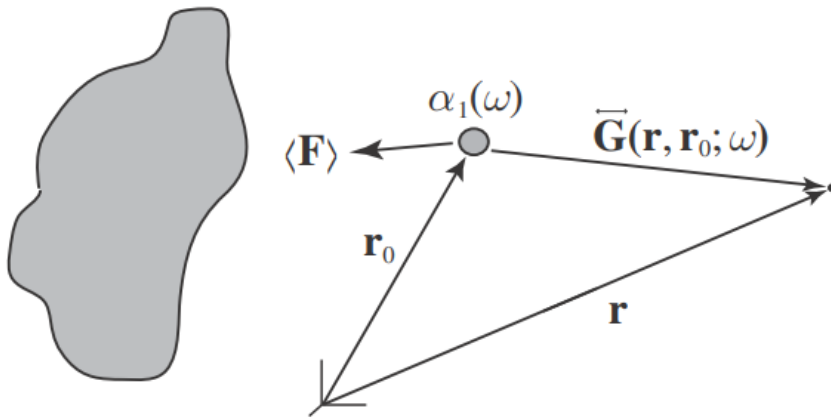
όπου θεωρήσαμε ότι υπάρχει ισοτροπική πολωσιμότητα. Για μελλοντικούς σκοπούς, συμβολίζουμε τις ιδιότητες του σωματιδίου με τον δείκτη 1. Ο δεύτερος όρος στην εξίσωση (2.43) προέρχεται από τις διακυμάνσεις του διπόλου του σωματιδίου και το αντίστοιχο επαγόμενο πεδίο σύμφωνα με την εξίσωση[29]:

$$\hat{\mathbf{E}}^{(\text{in})}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \hat{\mathbf{p}}^{(\text{fl})}(\omega) \quad 2.77$$

Εδώ, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$ είναι η συνάρτηση Green του συστήματος αναφοράς και το \mathbf{r} συμβολίζει ένα αυθαίρετο σημείο του πεδίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4. Οι συσχετίσεις μεταξύ του διακυμαινόμενου πεδίου και του διακυμαινόμενου διπόλου είναι μηδενικές επειδή προέρχονται από διαφορετικά φυσικά συστήματα. Ομοίως, δεν υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ των επαγόμενων μεγεθών.

Αφού εκφράσουμε τα \mathbf{p} και \mathbf{E} στην εξίσωση (2.75) με τους μετασχηματισμούς Fourier και κάνοντας χρήση του γεγονότος ότι $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^*(t)$, λαμβάνουμε

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_0) \rangle = & \sum_i \iint_{-\infty}^{\infty} \left\langle \hat{p}_i^{(\text{in})}(\omega) \nabla \hat{E}_i^{*(\text{fl})}(\mathbf{r}_0, \omega') \right\rangle e^{i(\omega' - \omega)t} d\omega' d\omega \\ & + \sum_i \iint_{-\infty}^{\infty} \left\langle \hat{p}_i^{(\text{fl})}(\omega) \nabla \hat{E}_i^{*(\text{in})}(\mathbf{r}_0, \omega') \right\rangle e^{i(\omega' - \omega)t} d\omega' d\omega. \end{aligned} \quad 2.78$$



Σχήμα 2.4 Η δύναμη διασποράς που ασκείται σε ένα πολωμένο σωματίδιο που βρίσκεται στο $r = r_0$. Η δύναμη προέρχεται από συσχετισμένες διακυμάνσεις φορτίου στο σωματίδιο και σε άλλα σώματα στο περιβάλλον. Οι τελευταίες υπολογίζονται από τη συνάρτηση Green $\overset{\leftrightarrow}{G}$.

Η εισαγωγή των γραμμικών σχέσεων (2.76) και (2.77) και η διάταξη των όρων μας επιτρέπει να εκφράσουμε τον πρώτο όρο ως συνάρτηση του $\hat{\mathbf{E}}^{(\text{fl})}$ και τον δεύτερο όρο ως συνάρτηση του $\hat{\mathbf{p}}^{(\text{fl})}$ ως εξής:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_0) \rangle = & \sum_i \iint_{-\infty}^{\infty} \alpha_1(\omega) \nabla_2 \left\langle \hat{E}_i^{*(\text{fl})}(\mathbf{r}_0, \omega) \hat{E}_i^{(\text{fl})}(\mathbf{r}_0, \omega') \right\rangle e^{i(\omega' - \omega)t} d\omega' d\omega \\ & + \sum_{i,j} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega'^2}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0} \nabla_1 G_{ij}^*(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0; \omega') \left\langle \hat{p}_i^{(\text{fl})}(\omega) \hat{p}_j^{*(\text{fl})}(\omega') \right\rangle e^{i(\omega' - \omega)t} d\omega' d\omega \end{aligned} \quad 2.79$$

όπου ∇_n καθορίζει ότι η κλίση πρέπει να ληφθεί ως προς τη n -οστή χωρική μεταβλητή του επιχειρήματος. Χρησιμοποιώντας τα θεωρήματα διακύμανσης- διασκορπισμού για το δίπολο και το πεδίο (εξισώσεις (2.59) και (2.72)) και το γεγονός ότι

$$\overleftrightarrow{\nabla}_1 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) = \overleftrightarrow{\nabla}_2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega)$$

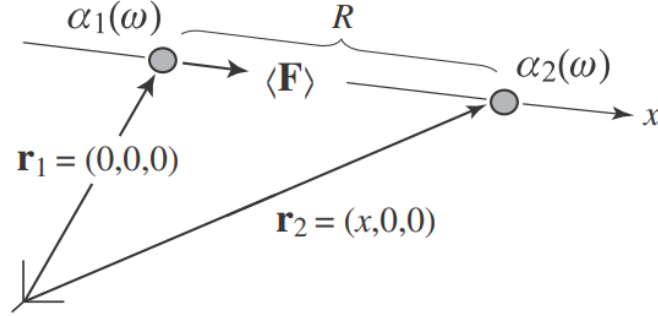
μας επιτρέπει να γράψουμε τη δύναμη στη συνοπτική μορφή:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_0) \rangle = \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega}{\pi c^2 \epsilon_0} \left[\frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega / (k_B T)}} \right] \text{Im} \{ \alpha_1(\omega) \nabla_1 G_{ii}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0; \omega) \} d\omega \quad 2.80$$

Παρατηρήστε ότι η δύναμη καθορίζεται από τις ιδιότητες του περιβάλλοντος, οι οποίες κωδικοποιούνται στη συνάρτηση Green $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}$. Η δύναμη εξαφανίζεται όταν δεν υπάρχουν αντικείμενα, δηλαδή όταν η $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}$ ισούται με τη συνάρτηση Green του ελεύθερου χώρου. Η εξίσωση (2.80) μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τη δύναμη που ασκείται σε ένα μικρό πολωμένο σωματίδιο σε ένα αυθαίρετο περιβάλλον. Η εξίσωση ισχύει για ένα ισότροπο σωματίδιο, αλλά μπορεί να γενικευτεί για να ληφθεί υπόψη ανισοτροπική πολωσιμότητα, όπως για μόρια με σταθερές μεταβατικές διπολικές ροπές.

2.10 Casimir-Polder Δυναμικό

Σε αυτή την ενότητα θα εξάγουμε τη δύναμη που ασκείται σε ένα σωματίδιο με πόλωση α_1 λόγω ενός άλλου σωματιδίου με πόλωση α_2 . Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.5, τα δύο σωματίδια απέχουν μεταξύ τους απόσταση R .



Σχήμα 2.5 Ορισμός συντεταγμένων για τον υπολογισμό της δύναμης διασποράς μεταξύ δύο πολωμένων σωματιδίων.

Για μικρές αποστάσεις, η δύναμη μεταβάλλεται ως R^{-7} , ενώ για μεγαλύτερες αποστάσεις η δύναμη παίρνει εξάρτηση R^{-8} . Η ισχυρότερη εξάρτηση από την απόσταση σε μεγάλες αποστάσεις είναι αντιφατική, αφού η εξασθένιση των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων γίνεται ασθενέστερη όταν μεγαλώνουν οι αποστάσεις. Θα αποδειχθεί ότι, για θερμοκρασία $T = 0$, η δύναμη σε όλες τις αποστάσεις μπορεί να συναχθεί από ένα ενιαίο δυναμικό $U(R)$, που ονομάζεται δυναμικό Casimir-Polder. Οι πεπερασμένες θερμοκρασίες επηρεάζουν τη δύναμη μόνο οριακά [31], γι' αυτό θα περιορίσουμε την ανάλυση στην περίπτωση $T = 0$.

Η δύναμη στην εξίσωση (2.80) ορίζεται από τη συνάρτηση Green $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$. Επομένως, ας εξάγουμε τη συνάρτηση Green που υπολογίζει την παρουσία ενός πολωμένου σωματιδίου με πόλωση α_2 με κέντρο το \mathbf{r}_2 . Το πεδίο \mathbf{E} στο \mathbf{r} λόγω ενός διπόλου στο \mathbf{r}_1 μπορεί να εκφραστεί ως εξής

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega) \hat{\mathbf{p}}_1(\omega) + \hat{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}, \omega) \quad 2.81$$

με το $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0$ να υποδηλώνει την δυαδική συνάρτηση Green του ελεύθερου χώρου. Το σκεδαζόμενο πεδίο $\hat{\mathbf{E}}_s$ προέρχεται από το σωματίδιο στο \mathbf{r}_2 και προσδιορίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega) \hat{\mathbf{p}}_2(\omega) \\ &= \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0} \left[\frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\epsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega) \alpha_2(\omega) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \right] \hat{\mathbf{p}}_1(\omega) \end{aligned} \quad 2.82$$

Ο συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.81) και (2.82) μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συνάρτηση Green του συστήματος του "ελεύθερου χώρου συν σωματίδιο στο \mathbf{r}_2 " ως εξής:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\varepsilon_0} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \omega) \alpha_2(\omega) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \quad 2.83$$

Η κλίση του $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$ που εκτιμάται στην αρχή του $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ είναι:

$$\nabla_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\varepsilon_0} \alpha_2(\omega) \left[\nabla_1 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \right] \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega) \quad 2.84$$

Ας επιλέξουμε τις συντεταγμένες ως $\mathbf{r}_1 = 0$ και $\mathbf{r}_2 = (x, 0, 0) = x\mathbf{n}_x$. Τότε έχουμε για το άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων του $\overset{\leftrightarrow}{\nabla}\mathbf{G}$ έχουμε:

$$\sum_i \nabla_1 G_{ii}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\varepsilon_0} \alpha_2(\omega) \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x} G_{ii}^0(i, 0; \omega) \right] G_{ii}^0(i, 0; \omega) \quad 2.85$$

όπου κάναμε χρήση των ιδιοτήτων της συνάρτησης Green του ελεύθερου χώρου $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0$ [29]. Χρησιμοποιώντας τη ρητή μορφή της $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}^0$ στην παραπάνω έκφραση προκύπτει:

$$\begin{aligned} \sum_i \nabla_1 G_{ii}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; \omega) &= \frac{c^2}{\omega^2} \frac{1 \exp(2ix\omega/c)}{\varepsilon_0} \alpha_2(\omega) \\ &\times \left[-9 + 18i \left(\frac{\omega}{c} x \right) + 16 \left(\frac{\omega}{c} x \right)^2 - 8i \left(\frac{\omega}{c} x \right)^3 \right. \\ &\quad \left. - 3 \left(\frac{\omega}{c} x \right)^4 + i \left(\frac{\omega}{c} x \right)^5 \right] \mathbf{n}_x \\ &= \sum_i \nabla_1 G_{ii}(x; \omega). \end{aligned} \quad 2.86$$

Εισάγουμε τώρα αυτή τη συνάρτηση Green στον τύπο της δύναμης (2.80), η οποία, για $T = 0$, διαβάζεται ως

$$\langle \mathbf{F}(x) \rangle = \frac{\hbar}{\pi c^2 \varepsilon_0} \int_0^\infty \omega^2 \text{Im} \{ \alpha_1(\omega) \sum_i \nabla_1 G_{ii}(x; \omega) \} d\omega \quad 2.87$$

Εδώ, κάναμε χρήση του γεγονότος ότι οι συνιστώσες με αρνητικές συχνότητες εξαφανίζονται (βλ. εξίσωση (2.60)). Είναι εύκολο να δείξουμε ότι $\nabla \times \langle \mathbf{F} \rangle = 0$ και επομένως η δύναμη είναι συντηρητική. Επομένως, μπορούμε να εξάγουμε τη δύναμη από ένα δυναμικό U με ολοκλήρωση πάνω στη μεταβλητή x . Λαμβάνουμε:

$$U = -\int \langle F(x) \rangle dx = \frac{\hbar}{16\pi^3 \varepsilon_0^2 x^6} \text{Im} \int_0^\infty \alpha_1(\omega) \alpha_2(\omega) e^{2ix\omega/c} \times \left[-3 + 6i \left(\frac{\omega}{c} x \right) + 5 \left(\frac{\omega}{c} x \right)^2 - 2i \left(\frac{\omega}{c} x \right)^3 - \left(\frac{\omega}{c} x \right)^4 \right] d\omega \quad 2.88$$

Αντικαθιστούμε τώρα τη μεταβλητή ολοκλήρωσης ως $\tilde{\omega} = \omega c$ και αντικαθιστούμε την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων με R . Τότε συνειδητοποιούμε ότι το ολοκλήρωμα είναι αναλυτικό στο άνω ημίχωρο της μεταβλητής ολοκλήρωσης και ότι το ολοκλήρωμα μηδενίζεται καθώς $\tilde{\omega} \rightarrow \infty$. Επομένως, μπορούμε να ολοκληρώσουμε κατά μήκος του φανταστικού άξονα χρησιμοποιώντας το [29]:

$$\int_0^\infty f(\tilde{\omega}) d\tilde{\omega} = i \int_0^\infty f(i\eta) d\eta \quad 2.89$$

Συνδυάζοντας αυτά τα μαθηματικά τεχνάσματα λαμβάνουμε το διασωματιδιακό δυναμικό.

$$U = -\frac{\hbar c}{16\pi^3 \varepsilon_0^2 R^6} \int_0^\infty \alpha_1(i\eta) \alpha_2(i\eta) e^{-2\eta R} [3 + 6\eta R + 5(\eta R)^2 + 2(\eta R)^3 + (\eta R)^4] d\eta \quad 2.90$$

Χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι το $\alpha_i(\Omega)$ είναι αμιγώς πραγματικό στον φανταστικό άξονα $\Omega = i\eta$. Η εξίσωση (2.90) είναι το περίφημο δυναμικό Casimir-Polder, το οποίο ισχύει για οποιοδήποτε διασωματιδιακή απόσταση R . Το αποτέλεσμά μας συμφωνεί με αυστηρούς υπολογισμούς που βασίζονται στην κβαντική ηλεκτροδυναμική χρησιμοποιώντας θεωρία διαταραχών τέταρτης τάξης [32]. Η παραγωγή που παρουσιάζεται εδώ μας επιτρέπει να συμπεριλάβουμε διορθώσεις υψηλότερης τάξης προσθέτοντας απλώς πρόσθετους όρους αλληλεπίδρασης στη συνάρτηση Green $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}$ της Εξίσωσης (2.83). Η δύναμη μπορεί να αντληθεί από το δυναμικό χρησιμοποιώντας $\langle \mathbf{F} \rangle = -\nabla U$.

Για μικρές αποστάσεις διατηρούμε μόνο τον πρώτο όρο στην παρένθεση, θέτουμε $\exp(-2\eta R) = 1$ και λαμβάνουμε:

$$U(R \rightarrow 0) = -\frac{6\hbar}{32\pi^3 \varepsilon_0^2 R^6} \int_0^\infty \alpha_1(i\eta) \alpha_2(i\eta) d\eta \quad 2.91$$

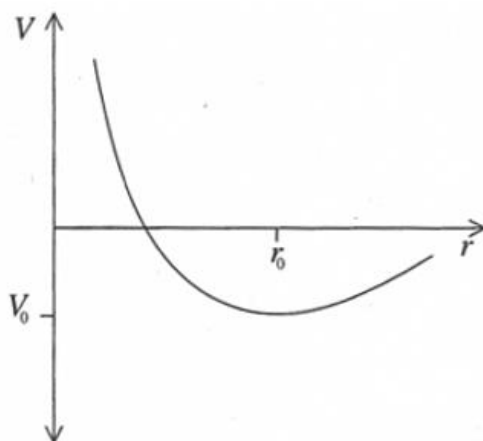
Αυτό είναι το δυναμικό Van der Waals που ισχύει για μικρές αποστάσεις μεταξύ σωματιδίων R . Το δυναμικό εξαρτάται από τις ιδιότητες διασποράς της πολωσιμότητας των σωματιδίων και είναι αντιστρόφως ανάλογο με την έκκτη δύναμη της διασωματιδιακής απόστασης R .

3 Μεθοδολογία, Προσομοιώσεις και Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά θα δημιουργήσουμε ένα στοιχειώδες παράδειγμα προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιώντας τις αρχές που μιλήσαμε στο 1^ο κεφάλαιο, εξηγώντας και συνδυάζοντας τους φυσικούς νομούς με έναν απλό προγραμματιστικό κώδικα Python και σχολιάζοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν. Και έπειτα χρησιμοποιώντας πιο συνθέτους κώδικες θα δούμε πως μπορούμε να προσομοιώσουμε και να οπτικοποιήσουμε ένα δυναμικό Van der Waals.

3.1 Μια στοιχειώδης προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής

Θα ξεκινήσουμε δημιουργώντας ένα απλό μοριακό δυναμικό σύστημα σε περιβάλλον Python. Για να το κάνουμε αυτό θα χρειαστούμε μια κατάλληλη δύναμη η οποία θα έλκει τα άτομα μεταξύ τους μέχρι να φτάσουν σε ισορροπία. Σε αυτό το σημείο η δυναμική ενέργεια μεταξύ των ατόμων είναι στο ελάχιστο, περισσότερη μείωση αυτής της απόστασης των ατόμων θα αντισταθεί από την αμοιβαία απόθησης των θετικά φορτισμένων ατομικών πυρήνων. Αυτήν την δυναμική ενέργεια μπορούμε να την αναπαραστήσουμε ποιοτικά όπως παρακάτω.



Σχήμα 3.1 Η δυναμική ενέργεια V δύο ατόμων υδρογόνου που απέχουν μεταξύ τους απόσταση r . Το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας V_0 αντιπροσωπεύει την ενέργεια δεσμού ενός μορίου υδρογόνου και η απόσταση ισορροπίας r_0 το μήκος του δεσμού.

Έτσι θα επιλέξουμε έναν γενικό τύπο δυναμικής ενέργειας ο οποίος καλύπτει τις προηγούμενες προϋποθέσεις μας [33]. Έτσι η παραπάνω πηγή αναφέρει την δυναμική ενέργεια ως:

$$V = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \quad 3.1$$

Όπου A , B και n είναι θετικές σταθερές και έχουν επιλεχθεί εμπειρικά για να περιγράψουν οποιοδήποτε συγκεκριμένο δεσμό. Το αρνητικό πρόσημο του πρώτου όρου υποδεικνύει το ελκτικό μέρος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων. Ο δεύτερος όρος με το θετικό πρόσημο αντιπροσωπεύει το απωθητικό μέρος, ο δείκτης n χαρακτηρίζει την συμπεριφορά αυτού του στοιχείου είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερο από 1, εξασφαλίζοντας έτσι την μικρής εμβέλειας φύση του.

Το μόνο που απομένει για να βρούμε την δύναμη είναι να παραγωγίσουμε την δυναμική ενέργεια:

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} \quad 3.2$$

Έτσι:

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r} (-Ar^{-1} + Br^{-n}) \quad 3.3$$

$$\therefore F = -Ar^{-2} + nBr^{-n-1} \quad 3.4$$

Η απόσταση ισορροπίας r_0 είναι η απόσταση στην οποία η δύναμη είναι μηδέν:

$$0 = -Ar_0^{-2} + nBr_0^{-n-1} \quad \therefore r_0^{n-1} = \frac{nB}{A} \quad 3.5$$

Έπειτα πρέπει να ορίσουμε την απόσταση μεταξύ των ατόμων r_{ij} σε 2 διαστάσεις. Όπου μπορούμε να την αντλήσουμε εύκολα μέσω του πυθαγορείου :

$$r_{ij}^2 = (x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 \quad 3.6$$

Στην συνέχεια είναι σημαντικό να λάβουμε υπόψιν την διανυσματική φύση των δυνάμεων. Χρησιμοποιώντας απλή γεωμετρία βρίσκουμε ότι η συνιστώσα της δύναμης F_{ij} η οποία βρίσκεται κατά μήκος του x άξονα θα είναι:

$$F_{ij}^x = |F_{ij}| \cos \theta, \quad \text{όπου } \cos \theta = \frac{x_j - x_i}{r_{ij}} \quad 3.7$$

Παρομοίως και για τον άξονα y θα ισχύει:

$$F_{ij}^y = |F_{ij}| \sin \theta, \quad \text{όπου } \sin \theta = \frac{y_j - y_i}{r_{ij}} \quad 3.8$$

Τώρα μπορούμε να αρχίσουμε να γράφουμε τον κώδικα μας για το σύστημα που έχουμε δημιουργήσει. Το περιβάλλον που θα χρησιμοποιηθεί είναι Python.

```
import math
import random
import matplotlib.pyplot as plt
import seaborn as sns
import os

alpha = 1 # Σταθερά αναλογικότητας
N = 50 # Αριθμός ατόμων
L = 10 # Μεγεθος συστήματος σε Angstrom
r0 = 2 # Απόσταση ισορροπίας σε Angstrom
seed = 1 # Seed τυχαίου αριθμου αλληλουχίας
itN = 1000 # Αριθμός επαναλήψεων

# Delete previous text files
file_prefix = "xy"
file_extension = ".txt"

for file_name in os.listdir():
    if file_name.startswith(file_prefix) and file_name.endswith(file_extension):
        os.remove(file_name)

# Προσδιορισμος διατομικής δυναμής
def Fij(rij):
    # Συντελεστής όρου ελξης
    A = 1
    # Δείκτης απωστικού δυναμικού όρου
    n = 8
    # Υπολογισμός του συντελεστής απωστικού όρου απο το r0
    B = A * pow(r0, n - 1) / n
    return (-A * pow(rij, -2) + n * B * pow(rij, -n - 1))
# Δημιουργία κενής λίστα με τις x-συντεταγμένες των ατόμων σε A
x = [0] * N
# Δημιουργία κενής λίστα με τις y-συντεταγμένες των ατόμων σε A
y = [0] * N
# Αρχικοποίηση ακολουθίας τυχαίων αριθμών
random.seed(seed)
```

```

#for rij in range(1, int(4 * r0 * 10), 1):
    # rij *= 0.1
    # Έξοδος της Fij στην οθόνη
    #print(rij, Fij(rij))

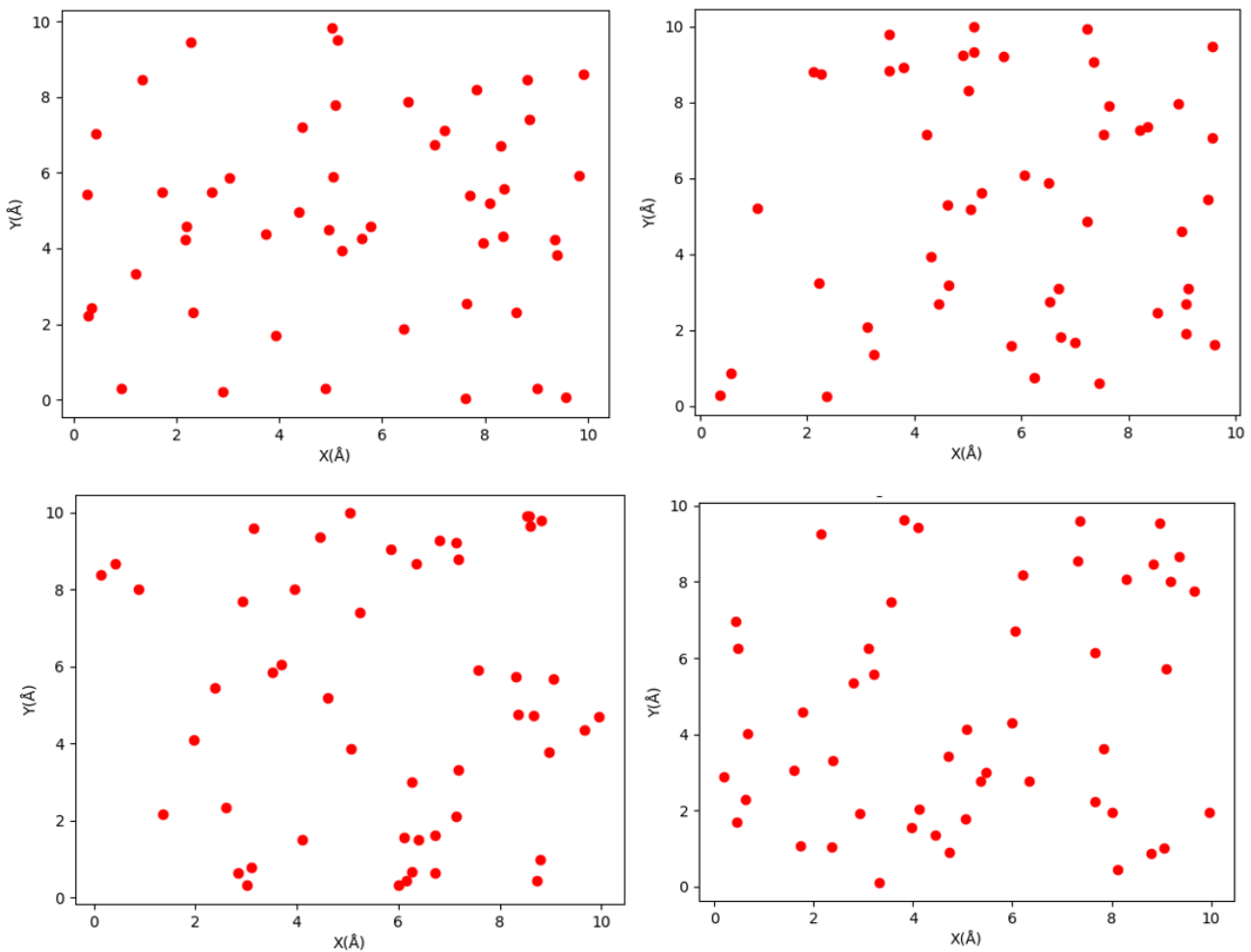
with open("xy0.txt", "w") as fout:
    for i in range(N):
        # Δημιουργία αρχικών ατομικών θέσεων
        x[i] = L * random.random()
        y[i] = L * random.random()
        fout.write(f"{x[i]} {y[i]}\n")

for I in range(1, itN+1):
    # Το i=1 γιατί το i=0 άτομο είναι στερεομένο σε μια θέση
    # για να αποφυγουμε το Drifting
    filename = f"xy{I}.txt" # Νέος φάκελος κάθε επανάληψη
    with open(filename, "w") as fout:
        for i in range(1, N):
            Fxi = 0
            Fyi = 0
            for j in range(N):
                if j != i:
                    rij = math.sqrt(pow(x[j] - x[i], 2) + pow(y[j] - y[i], 2))
                    # Υπολογισμός της x και y συνιστώσας της δύναμης Fij
                    Fxi += Fij(rij) * (x[j] - x[i]) / rij
                    Fyi += Fij(rij) * (y[j] - y[i]) / rij
            # Μετατόπιση του ατόμου ανάλογη με την δύναμη που δέχεται
            dx = alpha * Fxi / Fij(2 * r0)
            dy = alpha * Fyi / Fij(2 * r0)
            # Άνω όριο στην απόσταση που μπορεί να διανύσει το άτομο σε μια επανάληψη
            dx = -L / 100.0 if dx < (-L / 100.0) else L / 100.0 if dx > (L / 100.0)
else dx
            dy = -L / 100.0 if dy < (-L / 100.0) else L / 100.0 if dy > (L / 100.0)
else dy
            # Μεταφορά ατόμου στις νέες συντεταγμένες
            x[i] += dx
            y[i] += dy
            fout.write(f"{x[i]} {y[i]}\n") # Έξοδος ατομικών θέσεων
    # Ορισμός ποιών επαναλήψεων θέλουμε να σχεδιαστούν
    iter_to_plot = [0, itN//10, itN]

```

Σχήμα 3.2 Κώδικας Python ο οποίος δημιουργεί 50 άτομα σε τυχαίες θέσεις, εκτελεί 1000 επαναλήψεις και σε κάθε μια από αυτές αλλάζει τις θέσεις των ατόμων σύμφωνα με τις δυνάμεις που του έχουμε δώσει και τέλος οπτικοποιεί τα στιγμιότυπα από τις αρχικές θέσεις των ατόμων, την 100^η επανάληψη και την 1000^η επανάληψη.

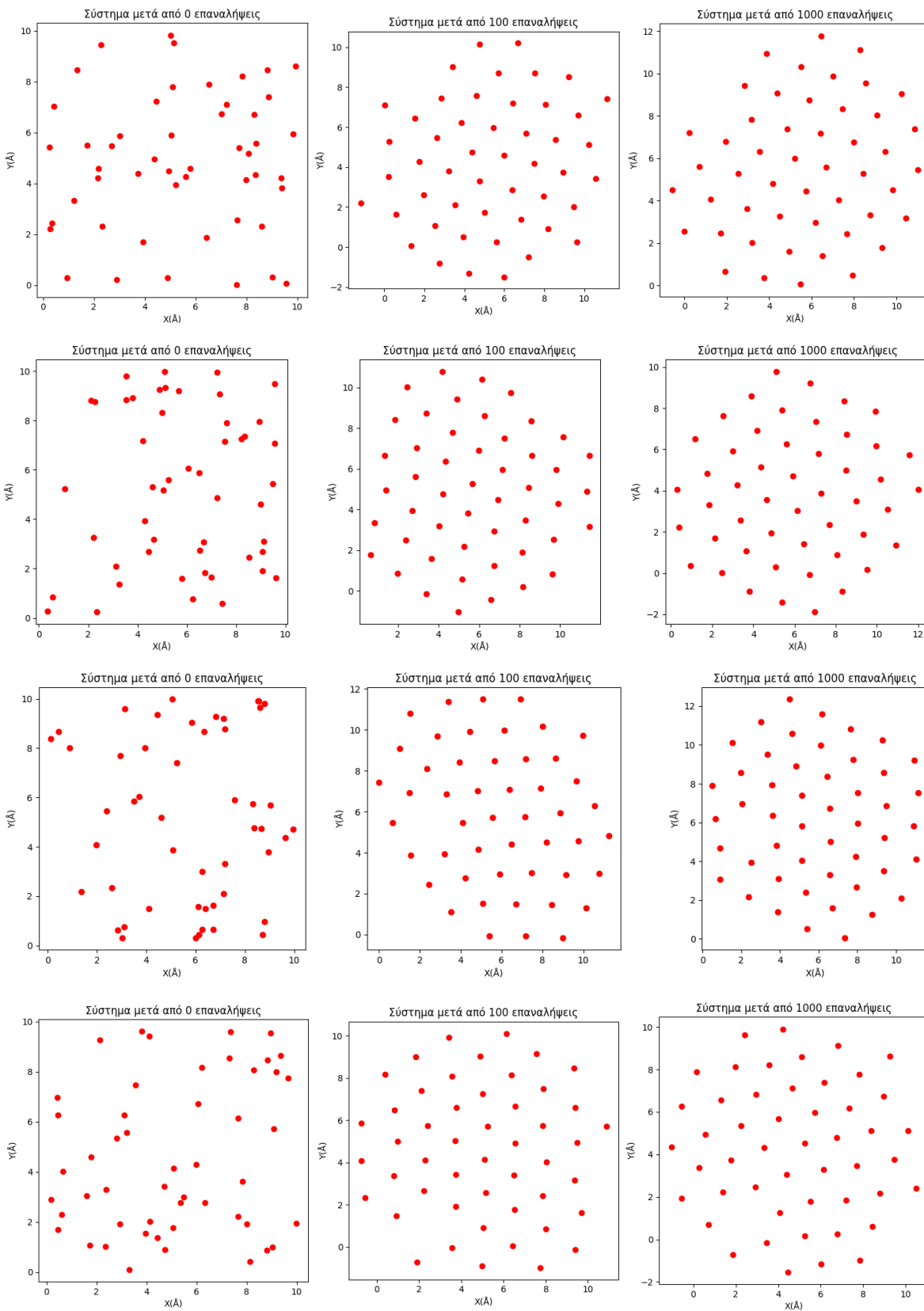
Μετά την εκκίνηση ο παραπάνω κώδικας δημιουργεί έναν κενό πίνακα για τις χ συνιστώσες των ατόμων και μια για τις ψ , όπου έπειτα γεμίζουν με τις τυχαίες θέσεις των ατόμων. Αυτοί οι πίνακες αποθηκεύονται στον φάκελο 'xy0.txt'. Στην συνέχεια ο κώδικας υπολογίζει την συνολική δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο, που του επιτρέπει να μετακινηθεί μια μικρή απόσταση στην διεύθυνση της δύναμης. Οι νέες θέσεις των ατόμων αποθηκεύονται στο φάκελο 'xy1.txt' και ούτω καθεξής για κάθε επόμενη επανάληψη. Και τέλος σχεδιάζεται η γραφική παράσταση των ατόμων από τις συγκεκριμένες επαναλήψεις που έχουμε ζητήσει. Στην προκειμένη περίπτωση θα σχεδιαστεί η αρχική κατάσταση των ατόμων, η 10^η και η τελευταία επανάληψη.



Σχήμα 3.3 4 παραδείγματα αρχικών θέσεων για 50 άτομα και με τυχαίους αριθμούς αλληλουχίας seed (1, 2, 3, 4)

Μερικές παρατηρήσεις που αξίζουν να σημειωθούν :

- Βρέθηκε κατά την διάρκεια των αρχικών δοκιμών ότι καθώς τα άτομα αρχίζουν να συγκλίνουν στις θέσεις ισορροπίας τους, αρχίζουν να παρασύρονται μαζικά. Αυτό προκαλείται κατά πάσα πιθανότητα λόγω της ασυμμετρίας της αρχικής τυχαίας κατανομής των ατόμων, καθώς το “κέντρο βαρύτητας” δεν ήταν στερεωμένο πάνω σε κανένα άτομο. Η λύση ήταν να στερεώσουμε ένα από τα άτομα. Αυτό πραγματοποιήθηκε αλλάζοντας την αρχική τιμή του δείκτη βρόγχου του i από 0 σε 1. Έτσι το άτομο $i=0$ δεν επιτρέπεται να αλλάξει τη θέση του, σε απόκριση με τις δυνάμεις που δέχεται
- Σε αυτά τα αρχικά μας βήματα στην Μοριακή δυναμική, έχει δοθεί μια πάρα πολύ απλή έκφραση για να περιγράψει το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο ατόμων. Δεν δόθηκε σημασία στην επιλογή των τιμών των συντελεστών A και B των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων, επομένως τα μεγέθη των δυνάμεων που προκύπτουν δεν έχουν φυσική σημασία. Προκειμένου να είναι εύκολη η συσχέτιση μιας δύναμης με μια ατομική χαλάρωση, οι δυνάμεις κανονικοποιήθηκαν σύμφωνα με τη δύναμη στη σταθερή απόσταση $2r_0$. Έτσι δίνονται αριθμοί της τάξης του 1. Περαιτέρω έλεγχος παρέχεται από τη σταθερά χαλάρωσης “ a ”, η οποία σε αυτά τα πρώτα παραδείγματα είχε οριστεί ίση με 1 A .
- Καθώς η απωστική δύναμη αυξάνεται απεριόριστα, καθώς μειώνεται η απόσταση μεταξύ δυο ατόμων, προστέθηκαν δύο επιπλέον γραμμές στον κώδικα αμέσως μετά τον υπολογισμό της μετατόπισης (dx και dy) του εν λόγω ατόμου. Οι γραμμές αυτές θέτουν ένα ανώτατο όριο στην δυναμική κίνηση του ατόμου και αποτρέπουν δυο άτομα από το να εκτοξευτούν μακριά το ένα από το άλλο αφού οι αρχικά επιλεγμένες τυχαίες θέσεις τους τα τοποθετήσουν κοντά μεταξύ τους.



Σχήμα 3.4 4 προσομοιώσεις για 50 άτομα σε 1000 επαναλήψεις και με τυχαίους αριθμούς αλληλουχίας seed (1, 2, 3, 4)

Παρατηρούμε ότι η κίνηση των ατόμων στις πρώτες 100 επαναλήψεις είναι σημαντική, από αυτό το σημείο τα άτομα αρχίζουν ήδη να παρουσιάζουν την ίδια συμμετρία με τις “τελικές” τους θέσεις μετά από 1000 επαναλήψεις. Και οι τέσσερις προσομοιώσεις παρουσιάζουν εξαγωνική συμμετρία στις ατομικές θέσεις “ισορροπίας”, με την απόσταση μεταξύ δύο ατόμων η οποία είναι πολύ κοντά στην επιλεγμένη απόσταση ισορροπίας των 2 Å. Τέτοιες εξαγωνικές διαμορφώσεις είναι συνηθισμένες στα συστήματα στέρεας κατάστασης που αντικατοπτρίζει η προσομοίωση, τέτοιες συλλογές πανομοιότυπων ατόμων εμφανίζονται στα μεταλλικά στοιχεία.

Βλέπουμε ακόμα ότι η κρυσταλλική δομή θα επεκταθεί πέρα από τα όρια της αρχικής κατανομής της αν χρειαστεί. Ίσως το πιο απρόβλεπτο αποτέλεσμα των προσομοιώσεων μας είναι ότι εμφανίζονται ατέλειες. Αυτή η εμφάνιση κενών θέσεων είναι πολύ ενδιαφέρουσα και δεν είχε προβλεφθεί κατά την δημιουργία της αριθμητικής μεθόδους. Κενές θέσεις δημιουργούνται φυσικά σε κρυσταλλικά πλέγματα, οπότε ακόμα και αυτό το απλό μοντέλο είναι σε θέση να αναπαράγει πραγματικά αποτελέσματα. Βέβαια η συχνότητα με την οποία προκύπτουν αυτές οι κενές θέσεις σε αυτές τις προσομοιώσεις είναι απίθανο να είναι το ίδιο με αυτή που συμβαίνει στην φύση. Η φύση επίσης δημιουργεί το αντίθετο μιας κενής θέσης την διάμεσο (interstitial). Το φαινόμενο αυτό είναι απίθανο να αναπαραχθεί στην παρούσα εργασία λόγω της απλής σφαιρικής συμμετρίας των δυναμικών διατομικής αλληλεπίδρασης. Τα interstitials κάθονται σε τοπικά δυναμικά ελάχιστης ενέργειας μέσα στο πλέγμα και αυτά θα εμφανιστούν μόνο αν χρησιμοποιηθούν πιο σύνθετα δυναμικά αλληλεπίδρασης που εξαρτώνται από τη γωνία.

3.2 Μεθοδολογία προσομοίωσης με δυναμικά Van der Waals

Οι δυνάμεις που χρησιμοποιήσαμε στις προσομοιώσεις μας ήταν αρκετά αυθαίρετες και χωρίς μεγάλη φυσική σημασία. Τώρα θα μελετήσουμε πως αντιδρούν τα άτομα σε μια προσομοίωση όταν “νιώθουν” την δύναμη Van der Waals. Το δυναμικό Van der Waals που βρήκαμε στο κεφάλαιο 2 για μικρές αποστάσεις R μεταξύ σωματιδίων είναι (2.91):

$$U(R \rightarrow 0) = -\frac{6\hbar}{32\pi^3 \epsilon_0^2} \frac{1}{R^6} \int_0^\infty \alpha_A(i\eta) \alpha_B(i\eta) d\eta \quad 3.9$$

Όπου \hbar η σταθερά του Πλανκ, ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού, R απόσταση μεταξύ σωματιδίων, $\alpha(\omega)$ δυναμική πόλωση.

Χρησιμοποιούμε ατομικές μονάδες το οποίο σημαίνει ότι $\hbar=4\pi\epsilon_0=1$ έτσι η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$U = -\frac{3}{\pi} \frac{1}{R^6} \int_0^\infty \alpha_A(i\eta) \alpha_B(i\eta) d\eta \quad 3.10$$

Η αλλιώς σε απλουστευμένη μορφή ως :

$$U = -\frac{C_6}{R^6} \quad 3.11$$

Το C_6 ονομάζεται συντελεστής Van der Waals και θα είναι το κομμάτι που θα μελετήσουμε προκύψαντας να βγάλουμε υπολογιστικά πραγματικά αποτελέσματα.

Ξεκινάμε από την σχέση της δυναμικής πολικότητας ενός ατόμου :

$$\alpha_A(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_n^A}{(\epsilon_n^A)^2 - \omega^2} \quad 3.12$$

Όπου f_n^A είναι η δύναμη ταλάντωσης του δίπολου για διέγερση των θεμελιωδών καταστάσεων των ατόμων A, ϵ_n^A είναι η ενέργεια διέγερσης, ω είναι η συχνότητα.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσέγγιση Padé μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την εκτίμηση του $\alpha(i\omega)$. Ουσιαστικά τηλεσκοποιεί την άπειρη σειρά σε πεπερασμένους όρους[34]. Η απλούστερη προσέγγιση είναι ο τύπος:

$$\alpha_A^\alpha(\omega) = \frac{\alpha_A^0}{1 - (\omega/n_A)^2} \quad 3.13$$

Όπου n_A ερμηνεύεται ως μέσος όρος ενέργειας διέγερσης και α_A^0 η στατική πολικότητα με τύπο

$$\alpha_A^0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_n^A}{(\epsilon_n^A)^2} \quad 3.14$$

Να εξηγήσουμε ότι $\alpha_A^0 = \alpha_A(0) = \alpha_A^\alpha(0)$

Αντικαθιστώντας τον παραπάνω τύπο στην σχέση (3.10) και χρησιμοποιώντας το ορισμένο ολοκλήρωμα $\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{ab}{(a^2+x^2)(b^2+x^2)} dx = \frac{1}{a+b}$

Λαμβάνουμε τον τύπο

$$C_{AB} = \frac{3}{2} [n_A n_B / (n_A + n_B)] \alpha_A^0 \alpha_B^0 \quad 3.15$$

Που είναι ο συντελεστής Van der Waals για δυο διαφορετικά άτομα A και B.

Σε αυτήν την εργασία θα ασχοληθούμε με αλληλεπιδράσεις ίδιου τύπου ατόμων, οπότε η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί σε

$$C_{AA} = \frac{3}{4} n_A (\alpha_A^0)^2 \quad 3.16$$

Βρέθηκαν βιβλιογραφικά μερικοί συντελεστές Van der Waals για τα άτομα H, He, Ne, Ar, Kr, Xe [35].

Άτομο	C_{AA}
He	1.47
Ne	6.91
Ar	67.4
Kr	136
Xe	302
Cs	6657

Έτσι βρήκαμε πως μπορούμε να βρούμε υπολογιστικά το δυναμικό Van der Waals. Για να το μετατρέψουμε σε δύναμη χρησιμοποιούμε την γνωστή σχέση

$$F = -\frac{\partial U}{\partial R} \quad 3.17$$

Έτσι καταλήγουμε

$$F_{Van\ der\ Waals} = -6 \frac{C_6}{R^7} \quad 3.18$$

Το πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι η δύναμη van der Waals είναι μια καθαρά ελκτική δύναμη με αποτέλεσμα άμα την τοποθετήσουμε μέσα στον κώδικα μας, το σημείο ισορροπίας των προσομοιώσεων μας να συγκλίνει πάντα σε μια τέλεια εφόσον δεν υπάρχει απωστική συνιστώσα.

Για αυτόν τον λόγο θα χρησιμοποιήσουμε το δυναμικό Lennard-Jones (επίσης αποκαλούμενο δυναμικό LJ ή δυναμικό 12-6) είναι ένα δυναμικό διαμοριακού ζεύγους. Από όλα τα διαμοριακά δυναμικά, το δυναμικό Lennard-Jones είναι ίσως αυτό που έχει μελετηθεί εκτενέστερα[36][37][38][39][40].

Η συνήθως χρησιμοποιούμενη έκφραση για το δυναμικό Lennard-Jones είναι

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad 3.19$$

Όπου:

- ε είναι το βάθος του πηγαδιού και ένα μέτρο του πόσο ισχυρά έλκονται τα δύο σωματίδια μεταξύ τους.
- σ είναι η απόσταση στην οποία το διαμοριακό δυναμικό μεταξύ των δύο σωματιδίων είναι μηδενικό. Το σ δίνει μια μέτρηση του πόσο κοντά μπορούν να πλησιάσουν δύο μη συνδεδεμένα σωματίδια και αναφέρεται έτσι ως ακτίνα Van der Waals. Είναι ίση με το ήμισυ της ενδοπυρηνικής απόστασης μεταξύ των μη συνδεδεμένων σωματιδίων.
- r είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των δύο σωματιδίων (μετρούμενη από το κέντρο του ενός σωματιδίου στο κέντρο του άλλου σωματιδίου).

Έχει 2 συνιστώσες:

- Υπάρχει μια ελκτική συνιστώσα που οφείλεται σε αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου. Το δυναμικό για αυτή την αλληλεπίδραση είναι ανάλογο του $1/r^6$, όπου r είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Αυτή η αλληλεπίδραση ονομάζεται αλληλεπίδραση van der Waals.
- Υπάρχει μια απωστική συνιστώσα η οποία είναι ένα κβαντομηχανικό φαινόμενο που οφείλεται στη δυνατότητα επικάλυψης των τροχιακών ηλεκτρονίων καθώς τα δύο άτομα σπρώχνονται μεταξύ τους. Εμείς χρησιμοποιούμε έναν τύπο της μορφής $1/r^n$ για να αναπαραστήσουμε αυτή την αλληλεπίδραση. Είναι σύνηθες να επιλέγουμε το $n = 12$, το οποίο δίνει μια καλή προσέγγιση για τη συμπεριφορά του Αργό (Ar) και χρησιμοποιείται κυρίως επειδή μπορεί να υλοποιηθεί υπολογιστικά πολύ αποδοτικά ως το τετράγωνο του $1/r^6$, πράγμα που δεν ισχύει στον ίδιο βαθμό για άλλες τιμές εκτός του "12". Επίσης, προσεγγίζει την απαγορευτική αρχή του Pauli αρκετά καλά.

Βλέπουμε ότι το δυναμικό Lennard-Jones ελαχιστοποιείται όταν

$$F(r) = -\frac{\partial}{\partial R} U(r) = 0 \quad 3.20$$

Το οποίο συμβαίνει όταν

$$F(r) = 24\varepsilon \left(\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right) = 0 \rightarrow \frac{r}{\sigma} = 2^{1/6} \quad 3.21$$

Θα χρησιμοποιήσουμε αυτό το δυναμικό για να μοντελοποιήσουμε τη συμπεριφορά ενός συστήματος Αργού (Ar). Ωστόσο, το δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιείται συχνά όχι μόνο ως μοντέλο για ένα ευγενές αέριο, αλλά και ως ένα θεμελιώδες μοντέλο

που αναπαράγει τη συμπεριφορά που είναι αντιπροσωπευτική για συστήματα με πολλά σωματίδια. Πράγματι, τα μοντέλα Lennard-Jones χρησιμοποιούνται συχνά ως βασικά δομικά στοιχεία σε πολλά διατομικά δυναμικά, όπως για την αλληλεπίδραση μεταξύ του νερού μορίων και του μεθανίου και πολλών άλλων συστημάτων όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων ή μεταξύ μορίων και ατόμων απλοποιείται σε ένα ενιαίο, απλό δυναμικό. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο Lennard-Jones μπορούν να μοντελοποιηθούν 10^2 έως 10^6 άτομα στον φορητό σας υπολογιστή και 10^{10} - 10^{11} άτομα σε μεγάλους υπερυπολογιστές.

Μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής ξεκινά από μια αρχική διαμόρφωση του ατόμων και καθορίζει τις τροχιές όλων των ατόμων. Η αρχική συνθήκη για μια τέτοια προσομοίωση αποτελείται από όλες τις θέσεις, $\mathbf{r}_i(t_0)$ και τις ταχύτητες $\mathbf{v}_i(t_0)$ στον αρχικό χρόνο t_0 . Προκειμένου να μοντελοποιηθεί ένα ρεαλιστικό σύστημα, είναι σημαντικό να επιλεγεί η αρχική διαμόρφωση με κάποια προσοχή. Ειδικότερα, δεδομένου ότι τα περισσότερα δυναμικά, όπως το δυναμικό Lennard-Jones, αυξάνονται πολύ γρήγορα καθώς η διατομική απόσταση r μηδενίζεται, είναι σημαντικό να μην τοποθετούνται τα άτομα πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Επομένως, συχνά τοποθετούμε τα άτομα κανονικά στο χώρο, σε ένα πλέγμα, με αρχικές τυχαίες ταχύτητες.

Δημιουργούμε ένα πλέγμα κατασκευάζοντας πρώτα μια μοναδιαία κυψελίδα και στη συνέχεια αντιγράφοντας αυτή την μοναδιαία κυψελίδα σε κάθε θέση ενός πλέγματος για να σχηματίσουμε ένα κανονικό μοτίβο από μοναδιαίες κυψελίδες. (Η μοναδιαία κυψελίδα μπορεί να περιέχει περισσότερα από ένα άτομα). Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε κυβικά μοναδιαία κελιά. Για μία κυβική μοναδιαία κυψελίδα μήκους b με ένα μόνο άτομο σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα, μπορούμε να τοποθετήσουμε το άτομο στο $(0,0,0)$ στη μοναδιαία κυψελίδα και να δημιουργήσουμε ένα κυβικό πλέγμα με αποστάσεις b μεταξύ των ατόμων, χρησιμοποιώντας αυτή την κυβική μοναδιαία κυψελίδα για να κατασκευάσουμε ένα πλέγμα. Ένα τέτοιο πλέγμα ονομάζεται απλό κυβικό πλέγμα. Ωστόσο, για ένα σύστημα Lennard-Jones γνωρίζουμε (από άλλες θεωρητικές, αριθμητικές και πειραματικές μελέτες) ότι η κρυσταλλική δομή ισορροπίας δεν είναι μια απλή κυβικό πλέγμα, αλλά ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (face-centered lattice)[41]. Αυτό είναι ένα κυβικό πλέγμα, με πρόσθετα άτομα τα οποία κατανέμονται στο κέντρο καθεμιάς από τις επιφάνειες του κύβου. Θα χρησιμοποιήσουμε αυτό ως βάση για την προσομοίωση και στη συνέχεια θα επιλέξουμε ένα μέγεθος πλέγματος b έτσι ώστε να έχουμε μια δεδομένη πυκνότητα ατόμων. Το όλο σύστημα θα αποτελείται τότε από $L \times L \times L$ κυψελίδες, το καθένα μεγέθους $b \times b \times b$ και με 4 άτομα σε κάθε κυψελίδα.

Δυστυχώς, δεν θα μπορέσουμε να μοντελοποιήσουμε μακροσκοπικά μεγάλα συστήματα - ούτε στον φορητό σας υπολογιστή ούτε στη μεγαλύτερη μηχανή του

κόσμου. Ένα λίτρο αερίου σε θερμοκρασία δωματίου περιέχει συνήθως περίπου 10^{23} άτομα, και αυτό είναι απλά πέρα από τις πρακτικές υπολογιστικές δυνατότητες. Αλλά είναι δυνατόν με ένα μικρό σύστημα να αποκτήσουμε κάποιες γνώσεις για το πώς πολύ μεγάλα, ακόμη και άπειρα, συστήματα συμπεριφέρονται. Μπορούμε να ξεγελάσουμε το σύστημα ώστε να πιστέψει ότι είναι άπειρο εφαρμόζοντας αυτό που ονομάζουμε περιοδικές οριακές συνθήκες. Αν τα άτομα στα αριστερά του συστήματος δεν βλέπουν το κενό στα αριστερά τους, αλλά αντίθετα βλέπουν τη δεξιά πλευρά του συστήματος, σαν το σύστημα να είναι τυλιγμένο γύρω από έναν κύλινδρο, το σύστημα θα φαίνεται σαν να είναι άπειρο. Αυτή η σύμβαση των περιοδικών οριακών συνθηκών εφαρμόζεται συνήθως σε όλες τις προσομοιώσεις, προκειμένου να αποφεύγεται η ενασχόληση με οριακές συνθήκες.

Πώς καθορίζουμε τη συμπεριφορά του συστήματος; Επιλύουμε τις εξισώσεις κίνησης. Για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιούμε συνήθως έναν αλγόριθμο που ονομάζεται Velocity-Verlet, ο οποίος μοιάζει περίπου με τη μέθοδο Euler, αλλά είναι πολύ καλή για συντηρητικές δυνάμεις[42][43]. Η ταχύτητα υπολογίζεται τόσο τη χρονική στιγμή t όσο και τη χρονική στιγμή ενδιάμεσες φορές $t + \Delta t/2$, όπου Δt είναι το χρονικό βήμα, ενώ οι δυνάμεις υπολογίζονται μόνο στα πλήρη χρονικά βήματα t , $t + \Delta t$, $t + 2\Delta t$ κλπ. Το πιο χρονοβόρο μέρος του υπολογισμού είναι ο υπολογισμός των δυνάμεων. Ως εκ τούτου, θέλουμε να περιορίσουμε την αριθμό των φορών που υπολογίζουμε τις δυνάμεις και να εξακολουθούμε να έχουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς μας. Ο αλγόριθμος Velocity-Verlet εξασφαλίζει μια καλή αντιστάθμιση μεταξύ ακρίβειας στον αλγόριθμο ολοκλήρωσης και του αριθμού των φορών υπολογισμού των δυνάμεων. Στον αλγόριθμο Velocity-Verlet οι θέσεις $\mathbf{r}_i(t)$ και οι ταχύτητες $\mathbf{v}_i(t)$ όλων των ατόμων, $i = 1, \dots, N$, διαδίδονται στο χρόνο σύμφωνα με τον αλγόριθμο:

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \cdot \frac{\Delta t}{2} \quad 3.22$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad 3.23$$

$$\mathbf{F}_i(t + \Delta t) = -\nabla V(\mathbf{r}_i(t + \Delta t)) \quad 3.24$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \cdot \frac{\Delta t}{2} \quad 3.25$$

Η μέθοδος αυτή έχει πολύ καλές ιδιότητες όσον αφορά τη διατήρηση της ενέργειας και διατηρεί, φυσικά, τέλεια την ορμή.

Πώς μπορούμε να υλοποιήσουμε την πλήρη διαδικασία προσομοίωσης σε ρυθμό; Πρέπει να ρυθμίσουμε την αρχική διαμόρφωση των ατόμων, να ολοκληρώσουμε την κίνηση για έναν δεδομένο αριθμό χρονικών βημάτων, και στη συνέχεια να εξάγουμε τα

αποτελέσματα σε ένα αρχείο που μπορεί να διαβαστεί από ένα τυπικό πρόγραμμα απεικόνισης. Εδώ, παρέχουμε μια πλήρη υλοποίηση για να δείξουμε πώς υλοποιείται μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Ωστόσο, αυτό γίνεται κυρίως για επεξηγηματικούς σκοπούς, ώστε να δείξουμε πώς γίνεται. Στην πραγματικότητα θα χρησιμοποιήσουμε ένα πακέτο λογισμικού μοριακής δυναμικής ανοικτού κώδικα για την εκτέλεση των προσομοιώσεών μας.

Όλες οι ποσότητες σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής είναι πολύ μικρές. Είναι συνεπώς, σύνηθες να εισάγονται προσαρμοσμένες μονάδες μέτρησης. Για το μοντέλο Lennard-Jones χρησιμοποιούμε συνήθως την κλίμακα μήκους και ενέργειας του ίδιου του μοντέλου ως τις βασικές μονάδες μήκους και ενέργειας. Αυτό σημαίνει ότι μετράμε τα μήκη σε μονάδες σ και τις ενέργειες σε μονάδες ϵ_0 [44][45].

Παράμετρος	Εξίσωση	Συντελεστής μετατροπής	Τιμή για Αργό
Μήκος	$x' = x/L_0$	$L_0 = \sigma$	0.3405 nm
Χρόνος	$t' = t/\tau$	$\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$	$2.1569 \cdot 10^3$ fs
Δύναμη	$F' = F/F_0$	$F_0 = m\sigma/\tau^2 = \epsilon/\sigma$	$3.0303 \cdot 10^{-1}$
Ενέργεια	$E' = E/E_0$	$E_0 = \epsilon$	$1.0318 \cdot 10^{-2}$ eV
Θερμοκρασία	$T' = T/T_0$	$T_0 = \epsilon/k_B$	119.74 K

Ένα διάνυσμα \mathbf{r}'_i στην προσομοίωση σχετίζεται επομένως με το μήκος \mathbf{r}_i του πραγματικού κόσμου μέσω του

$$\mathbf{r}_i = \sigma \mathbf{r}'_i \leftrightarrow \mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i/\sigma \quad 3.26$$

Ομοίως, μπορούμε να εισάγουμε έναν χρόνο Lennard-Jones, $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$, όπου m είναι η μάζα των ατόμων, και η θερμοκρασία Lennard-Jones $T_0 = \epsilon/k_B$. Χρησιμοποιώντας αυτούς τους συμβολισμούς, μπορούμε να ξαναγράψουμε τις εξισώσεις κίνησης για το σύστημα Lennard-Jones χρησιμοποιώντας τη μη-διαστατική θέση και το χρόνο, $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i/\sigma$ και $t' = t/\tau$:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = \sum_j 24 \left(\left(\frac{2\sigma^{12}}{r_{ij}^{13}} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^7} \right) \right) (\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}^2) \quad 3.27$$

Και γίνεται

$$\frac{d^2}{d(t')^2} \mathbf{r}'_i = \sum_j 24 (2r_{ij}^{13} - r_{ij}^7) (\mathbf{r}'_{ij}/r'^2_{ij}) \quad 3.28$$

Παρατηρήστε ότι η εξίσωση αυτή είναι γενική. Όλες οι ιδιαιτερότητες του συστήματος είναι τώρα μέρος της χαρακτηριστικής κλίμακες μήκους, χρόνου και ενέργειας σ , τ και ϵ_0 . Για το Αργό $\sigma = 0,3405nm$, και $\epsilon = 1.0318 \cdot 10^{-2}eV$ [46].

Πρώτα, πρέπει να αρχικοποιήσουμε το σύστημα δημιουργώντας ένα πλέγμα ατόμων με τυχαία ταχύτητες. Γράφουμε ένα μικρό κώδικα για να δημιουργήσουμε ένα πλέγμα και να το γράψουμε στο δίσκο. Το πλέγμα αποτελείται από μοναδιαίες κυψελίδες μεγέθους b (μέτρο σε μονάδες σ , όπως είναι τα πάντα στην προσομοίωση). Εάν μια μοναδιαία κυψελίδα ξεκινάει στο \mathbf{r}_0 , τότε τα 4 άτομα στο μοναδιαία κυψελίδα βρίσκονται στο θέσεις \mathbf{r}_0 , $\mathbf{r}_0 + (b/2, b/2, 0)$, $\mathbf{r}_0 + (b/2, 0, b/2)$, και $\mathbf{r}_0 + (0, b/2, b/2)$. Εάν ένα σύστημα αποτελείται από $L \times L \times L$ κυψελίδες είναι απλό να δημιουργηθεί το σύστημα: Απλά δημιουργούμε έναν βρόχο ο οποίος περνά μέσα από όλες τις L^3 θέσεις του \mathbf{r}_0 και για κάθε τέτοια θέση προσθέτουμε άτομα στα τέσσερα θέσεις σε σχέση με το \mathbf{r}_0 .

Έτσι δημιουργούμε τον παρακάτω κώδικα

```
import numpy as np

def writelammps(filename, Lx, Ly, Lz, r, v):

    with open(filename, 'w') as fp:
        ip = r.shape[0]
        fp.write('ITEM: TIMESTEP\n')
        fp.write('0\n')
        fp.write('ITEM: NUMBER OF ATOMS\n')
        fp.write(f'{ip}\n')
        fp.write('ITEM: BOX BOUNDS pp pp pp\n')
        fp.write(f'{0.0} {Lx}\n')
        fp.write(f'{0.0} {Ly}\n')
        fp.write(f'{0.0} {Lz}\n')
        fp.write('ITEM: ATOMS id type x y z vx vy vz\n')
        for i in range(ip):
            fp.write(f'{i + 1} {1} {r[i, 0]} {r[i, 1]} {r[i, 2]} {v[i, 0]} {v[i, 1]}
{v[i, 2]}\n')

L = 5
b = 2.0
v0 = 1.0
N = 4 * L**3
r = np.zeros((N, 3))
v = np.zeros((N, 3))
bvec = np.array([[0, 0, 0], [b/2, b/2, 0], [b/2, 0, b/2], [0, b/2, b/2]])
ip = 0

for ix in range(L):
```

```

for iy in range(L):
    for iz in range(L):
        r0 = b * np.array([ix, iy, iz])
        for k in range(4):
            ip += 1
            r[ip - 1, :] = r0 + bvec[k, :]

for i in range(ip):
    v[i, :] = v0 * np.random.randn(1, 3)

writelammps('mdinit.lammpstrj', L * b, L * b, L * b, r, v)

```

Σχήμα 3.5 Κώδικας Python ο οποίος δημιουργεί ένα πλέγμα με μοναδιαίες κυψελίδες όπως τις ορίσαμε πιο πάνω τις γεμίζει με 500 άτομα και τους δίνει τυχαίες ταχύτητες.

Το οποίο δημιουργεί ένα αρχείο με όνομα mdinit.lammpstrj. Το αρχείο που προκύπτει, το οποίο περιέχει την πλήρη ατομική κατάσταση του συστήματος, μοιάζει ως εξής:

```

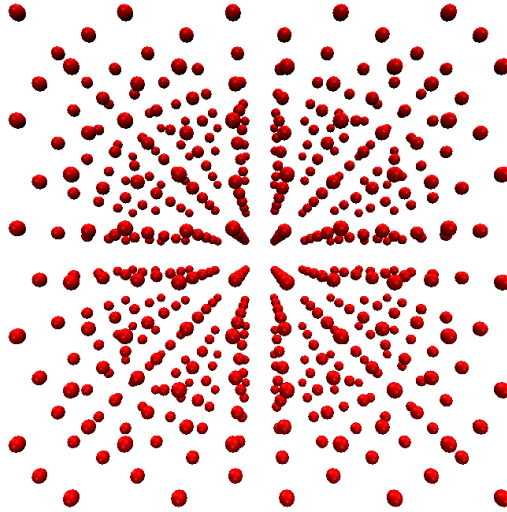
ITEM: TIMESTEP
0
ITEM: NUMBER OF ATOMS
500
ITEM: BOX BOUNDS pp pp pp
0.0 10.0
0.0 10.0
0.0 10.0
ITEM: ATOMS id type x y z vx vy vz
1 1 0.0 0.0 0.0 0.5872555820163653 0.0347278036176859 -1.0983450726832762
2 1 1.0 1.0 0.0 0.6034594341610304 -0.5573119650627422 1.3622292439916308
3 1 1.0 0.0 1.0 1.5686041021329644 -0.5451860604611667 0.6026676928517325
4 1 0.0 1.0 1.0 -0.1452630488334115 -1.607554744821335 0.31428638543499815
5 1 0.0 0.0 2.0 1.5780392264734002 1.8574745499064098 -0.4850237121459178

```

Σχήμα 3.6 Έξοδος του παραπάνω κώδικα.

Εδώ έχουμε συμπεριλάβει μόνο τα πέντε πρώτα από τα 500 άτομα. Αυτό το αρχείο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως σημείο εκκίνησης για μια προσομοίωση. Η έξοδος από μια προσομοίωση θα έχει παρόμοια μορφή, παρέχοντας την κατάσταση του ατομικού συστήματος την οποία μπορούμε στη συνέχεια να αναλύσουμε λεπτομερώς.

Άμα περάσουμε το συγκεκριμένο αρχείο από ένα πρόγραμμα απεικόνισης μπορούμε να δούμε την αρχική μορφή του συστήματος που δημιουργήσαμε.



Σχήμα 3.7 Τρισδιάστατη οπτικοποίηση μέσω του προγράμματος VMD των ατόμων που βρίσκονται στις μοναδιαίες κυψελίδες όπως αυτές ορίστηκαν από τον παραπάνω κώδικα.

Ξεκινώντας από το σημείο εκκίνησης, χρησιμοποιούμε την ολοκλήρωση του Verlet για να βρούμε τις τροχιές των σωματιδίων.

```
import numpy as np

def readlammps(filename):

    with open(filename, 'r') as fp:
        lines = fp.readlines()

    Lx, Ly, Lz = [float(lines[i].split()[1]) for i in range(5, 8)]
    data = [line.strip().split() for line in lines[9:]]
    r = np.array([[float(x) for x in item[2:5]] for item in data])
    v = np.array([[float(x) for x in item[5:8]] for item in data])

    return Lx, Ly, Lz, r, v

def writelammps(filename, Lx, Ly, Lz, r, v):
    with open(filename, 'w') as fp:
        N = r.shape[0]
        fp.write('ITEM: TIMESTEP\n')
        fp.write('0\n')
        fp.write('ITEM: NUMBER OF ATOMS\n')
        fp.write(f'{N}\n')
        fp.write('ITEM: BOX BOUNDS pp pp pp\n')
        fp.write(f'{0.0} {Lx}\n')
        fp.write(f'{0.0} {Ly}\n')
        fp.write(f'{0.0} {Lz}\n')
        fp.write('ITEM: ATOMS id type x y z vx vy vz\n')
```

```

        for i in range(N):
            fp.write(f'{i + 1} {1} {r[i, 0]} {r[i, 1]} {r[i, 2]} {v[i, 0]} {v[i, 1]}
{v[i, 2]}\n')

def calculate_accelerations(L, r, v, N, t, dt):
    n = int(np.ceil(t/dt))
    a = np.zeros((N, 3))

    v_new = np.zeros_like(v)

    for i in range(n-1):
        a[:, :] = 0
        for i1 in range(N):
            for i2 in range(i1 + 1, N):
                dr = r[i1, :] - r[i2, :]
                for k in range(3):
                    if dr[k] > L[k] / 2:
                        dr[k] -= L[k]
                    if dr[k] < -L[k] / 2:
                        dr[k] += L[k]
                rr = np.dot(dr, dr)
                aa = -24 * (2 * (1/rr)**6 - (1/rr)**3) * dr / rr
                a[i1, :] += aa
                a[i2, :] -=

        v_new = v + a * dt
        r = r + v_new * dt

        r = np.where(r > L, r - L, r)
        r = np.where(r < 0, r + L, r)

        v = v_new

    return r, v

if __name__ == '__main__':
    Lx, Ly, Lz, r, v = readlammmps('mdinit.lampstrj')
    L = np.array([Lx, Ly, Lz])
    N = r.shape[0]
    t = 3.0
    dt = 0.001

    r, v = calculate_accelerations(L, r, v, N, t, dt)
    writelammmps('mddump.lampstrj', Lx, Ly, Lz, r, v)

```

Σχήμα 3.8 Κώδικάς Python ο οποίος προσομοιώνει την κίνηση των ατόμων υπό την επίρεια δύναμης Lennard-Jones.

Η κύρια ιδέα εδώ είναι να δείξουμε τη δομή ενός πιο περίπλοκου προγράμματος μοριακού δυναμικής από αυτό που κατασκευάσαμε πιο πριν. Αυτό το πρόγραμμα rython δεν είναι πρακτικά χρήσιμο επειδή η rython είναι πολύ αργή, ιδίως για ένα πρόγραμμα που χρησιμοποιεί πολλούς εμφωλευμένους βρόχους. Επομένως, δεν θα χρησιμοποιήσουμε αυτόν τον κώδικα, αλλά ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πακέτο λογισμικού μοριακής δυναμικής ανοικτού κώδικα, το οποίο έχει σχεδιαστεί για την προσομοίωση κλασικών μοριακών συστημάτων σε μεγάλη κλίμακα με υψηλή απόδοση και αποτελεσματικότητα. Το οποίο θα μας βοηθήσει να βρούμε τη χρονική εξέλιξη του ατομικού συστήματος. Οι αρχές είναι οι ίδιες, αλλά ο υπολογιστική απόδοση είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη για έναν επαγγελματικό κώδικα.

Αυτό το εργαλείο ονομάζεται LAMMPS[47].

Ο προσομοιωτής LAMMPS διαβάζει τις οδηγίες για το πώς να εκτελέσει μια προσομοίωση από ένα αρχείο εισόδου με συγκεκριμένη σύνταξη. Εδώ, θα δημιουργήσουμε μια δισδιάστατη προσομοίωση ενός συστήματος Lennard-Jones χρησιμοποιώντας το αρχείο in.mdLJ :

```
# 2d Lennard-Jones gas
units lj
dimension 2
boundary p p p
atom_style atomic

lattice hex 0.75
region simbox block 0 20 0 10 -0.1 0.1
create_box 1 simbox
create_atoms 1 box

mass 1 1.0
velocity all create 2.5 87287

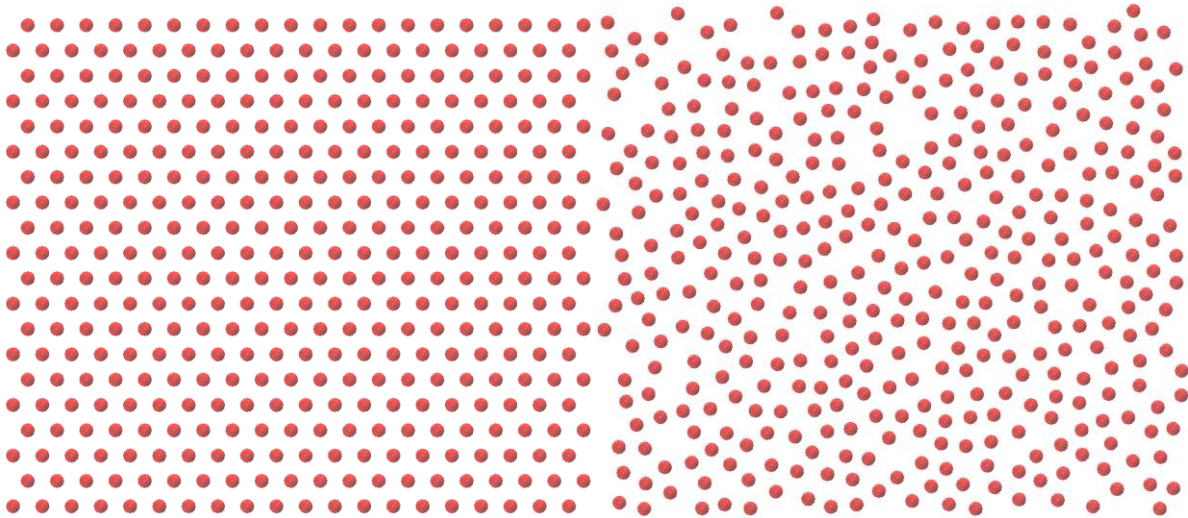
pair_style lj/cut 2.5
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 2.5
neighbor 0.3 bin

neigh_modify every 20 delay 0 check no
fix 1 all nve

dump 1 all custom 10 dump.lammpstrj id type x y z vx vy vz
thermo 100
run 5000
```

Σχήμα 3.9 Κώδικας LAMMPS ο οποίος προσομοιώνει την κίνηση των ατόμων υπό την επίρεια δύναμης Lennard-Jones.

Η προσομοίωση χρειάστηκε μόλις μερικά δευτερόλεπτα για να ολοκληρωθεί. Η προσομοίωση δημιουργεί ένα αρχείο που μπορούμε να το περάσουμε από ένα πρόγραμμα απεικόνισης όπου μπορούμε να δούμε την αρχική μορφή του συστήματος που δημιουργήσαμε, την τελική μορφή του συστήματος καθώς και όλες τις ενδιάμεσες.



Σχήμα 3.9 Στα αριστερά η απεικόνιση του αρχικού εξαγωνικού πλέγματος που δημιουργήθηκε στην προσομοίωση. Στα δεξιά η απεικόνιση των τελικών θέσεων των ατόμων μετά από 5000 χρονικά βήματα.

Στην συνέχεια θα δημιουργήσουμε μια επέκταση της πρώτης διαστάτης προσομοίωσης που εκτελέσαμε παραπάνω. Θα ξεκινήσουμε το σύστημα με ομοιογενή κατανομή ατόμων, αλλά με χαμηλή αρχική ενέργεια και θα μεγαλώσουμε τα όρια του πλέγματος μας και θα μικρύνουμε την πυκνότητα του μοναδιαίου κελιού ρ . Επιπλέον, διατηρούμε τη μέση κινητική ενέργεια στο σύστημα περίπου σταθερή.

```
units lj
dimension 2
boundary p p p
atom_style atomic

lattice hex 0.5

region simbox block 0 80 0 40 -0.1 0.1
create_box 1 simbox
create_atoms 1 box

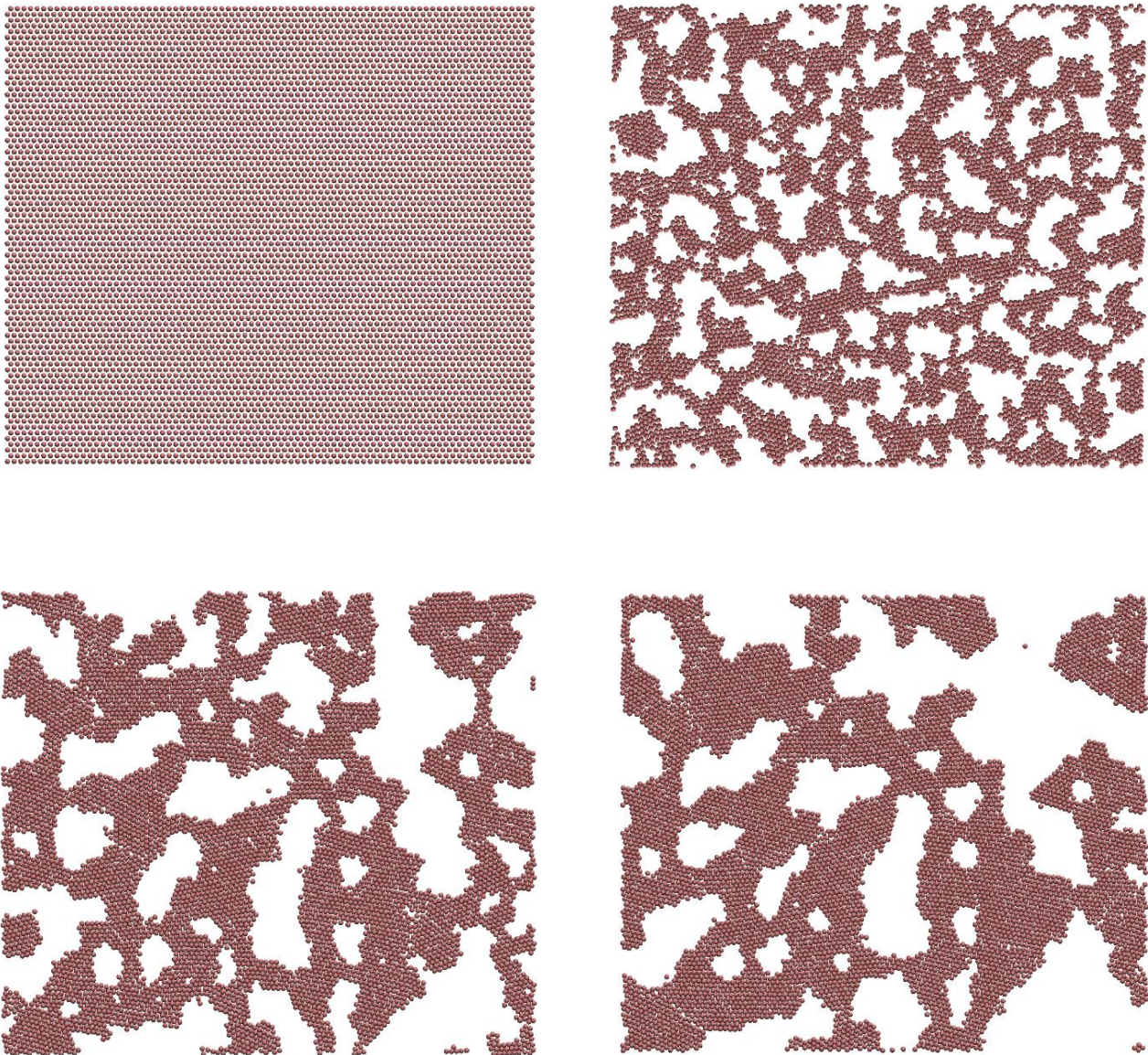
mass 1 1.0
velocity all create 0.05 87287

pair_style lj/cut 2.5
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 2.5

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no

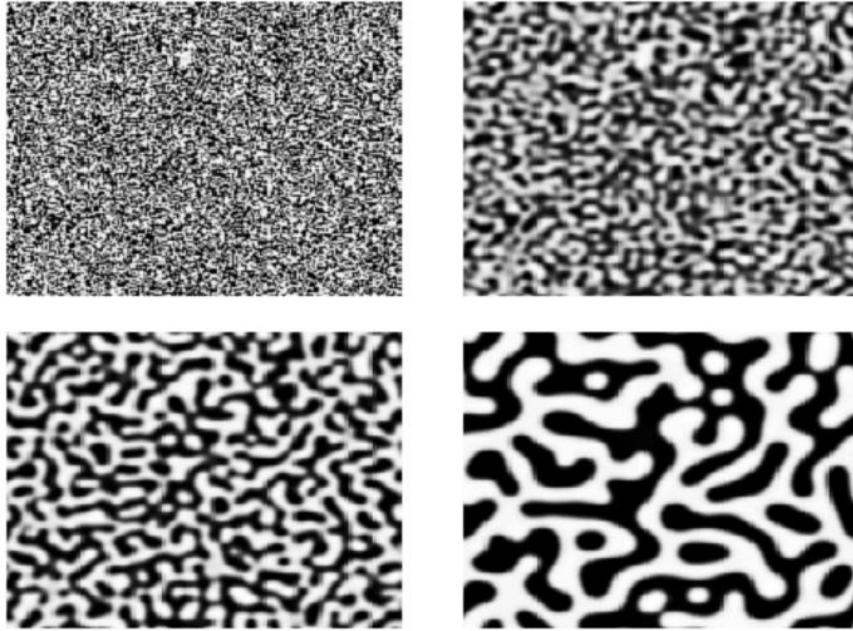
fix 1 all nvt temp 0.25 0.25 1.0
dump 1 all atom 1000 dump.lammpstrj
thermo 100
run 50000
```

Σχήμα 3.10 Κώδικας LAMMPS ο οποίος προσομοιώνει την κίνηση των ατόμων υπό την επίρεια δύναμης Lennard-Jones με χαμηλή αρχική ενέργεια.



Σχήμα 3.11 Στιγμιότυπα από την προσομοίωση ενός υγρού Lennard-Jones, με χαμηλή αρχική πυκνότητα.

Η προκύπτουσα συμπεριφορά που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11 είναι ένας διαχωρισμός φάσεων: Το σύστημα διαχωρίζεται σε μια υγρή και μια αέρια φάση. Παρατηρούμε την χονδροποίηση του αερίου (coarsening). Οι δομές που λαμβάνει το σύστημα μοιάζουν πολύ με τις δομές ενός φαινομένου που ονομάζεται σπειροειδής αποσύνθεση (spinodal decomposition), η οποία είναι ένας μηχανισμός με τον οποίο μια ενιαία θερμοδυναμική φάση διαχωρίζεται αυθόρμητα σε δύο φάσεις χωρίς πυρηνοποίηση (nucleation), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.12 [48][49]. Ως αποτέλεσμα, ο διαχωρισμός φάσεων μέσω αποσύνθεσης δεν απαιτεί τα γεγονότα πυρηνοποίησης που προκύπτουν από θερμοδυναμικές διακυμάνσεις, τα οποία κανονικά προκαλούν το διαχωρισμό φάσεων.



Σχήμα 3.12 Σχηματική εξέλιξη της σπειροειδούς αποσύνθεσης κατά τη διάρκεια του χρόνου [50].

4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε θεωρητικά η Μοριακή Δυναμική σαν εργαλείο των φυσικών για τη μελέτη της συμπεριφοράς μορίων και υλικών στην ατομική και μοριακή κλίμακα. Πραγματοποιήθηκε μια ανάλυση για το θεωρητικό και μαθηματικό υπόβαθρο για το Δυναμικό Van der Waals. Κατόπιν δημιουργήσαμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο προγραμματιστικό περιβάλλον της Python. Τέλος καταφέραμε να προσομοιώσουμε την επίδραση που έχει το διατομικό δυναμικό Lennard-Jones σε άτομα, χρησιμοποιώντας σύγχρονα και επαγγελματικά προγράμματα προσομοιώσεων (Lammps) και οπτικοποίησης (VMD).

Βιβλιογραφία

1. J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods* (1997)
2. C. K. Birdsall and A. B. Langdon, *Plasma Physics via Computer Simulations*, McGraw-Hill Book Company, (1991)
3. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., and Ward, S. C. The Cambridge
4. Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B.* 72, 171–179. (2016)
5. Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, I. N., and Bourne, P. E. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res.* 28, 235–242. (1984)
6. Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., Van Gunsteren, W. F., Dinola, A., and Haak, J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 81, 3684–3690. (1984)
7. Evans, D. J., and Holian, B. L. The Nose–Hoover thermostat. *J. Chem. Phys.* 83, 4069–4074, (1985)
8. Martyna, G. J., Klein, M. L., and Tuckerman, M. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 97, 2635–2643, (1992)
9. Zhao, Y. Brief introduction to the thermostats. (2011)
10. Collier, T. Fully Atomistic Modelling of Collagen Cross- - - linking. Ph.D. thesis, University College London. (2016)
11. Schmid, N., Eichenberger, A. P., Choutko, A., Riniker, S., Winger, M., Mark, A. E., and van Gunsteren, W. F. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. *Eur. Biophys. J.* 40, 843–856. (2011)
12. Lim, T.-C. Mathematical connections between bond-stretching potential 289 functions. *J. Math. Chem.* 33, 29–37. (2003)
13. Mayo, S. L., Olafson, B. D., and Goddard, W. A. (1990) DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* 94, 8897–8909
14. Barker, J. A., and Watts, R. O. Monte carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Mol. Phys.* 26, 789–792, (1973)
15. Watts, R. O. Monte Carlo studies of liquid water. *Mol. Phys.* 28, 1069–1083, (1974)
16. Darden, T., York, D., and Pedersen, L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* 98, 10089–10092, (1993)
17. Gromacs development team (2019) Gromacs manual.
18. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edn. New York: Wiley (1975).
19. J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*. New York: McGraw-Hill (1941).
20. David J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*; 4th ed. Pearson, Boston, MA, (2013).
21. Abraham, M. "Zur Elektrodynamik bewegter Körper". (1909)

22. Rayleigh, Lord. "X. On the electromagnetic theory of light". The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 12 (73): 81–101. (1881)
23. Rayleigh, Lord. "XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky". The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 47 (287): 375–384. (1899)
24. H. B. Callen and T. A. Welton, "Irreversibility and generalized noise," Phys. Rev. 83, 34–40 (1951).
25. D. Chandler, Introduction to Modern Statistical Mechanics. New York: Oxford University Press (1987).
26. Zhang, Weihong; Zhou, Ying. "Level-set functions and parametric functions". The Feature-Driven Method for Structural Optimization. Elsevier. pp. 9–46 (2021)
27. H.B. Callen; T.A. Welton (1951). "Irreversibility and Generalized Noise". Physical Review. 83 (1): 34–40.
28. Khintchine, A. Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse. Math. Ann. 109, 604–615 (1934).
29. Lukas Novotny και Bert Hecht. Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press, (2006)
30. William D Callister Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering (2000)
31. C. Henkel, K. Joulain, J.-P. Mulet, and J.-J. Greffet, "Radiation forces on small particles in thermal fields," J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 4, S109–S114 (2002).
32. D. P. Craig and T. Thirunamachandran, Molecular Quantum Electrodynamics. Mineola, NY: Dover Publications (1998).
33. W.D. Callister, Materials Science and Engineering, Wiley, New York, (1985)
34. Baker GA, Graves-Morris P; Padé Approximants. Cambridge University Press; (1996).
35. Gould, T., & Bučko, T. C6 Coefficients and Dipole Polarizabilities for All Atoms and Many Ions in Rows 1–6 of the Periodic Table, (2016)
36. Fischer, Johann; Wendland, Martin. "On the history of key empirical intermolecular potentials" (2023)
37. Lenhard, Johannes; Stephan, Simon; Hasse, Hans. "A child of prediction. On the History, Ontology, and Computation of the Lennard-Jonesium" (2024)
38. Jones, J. E. "On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature" (1924)
39. Jones, J. E. "On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas" (1924)
40. Lennard-Jones, J.E; "Cohesion". Proceedings of the Physical Society, 43, 461-482 (1931)

41. Kittel, Charles. "Introduction to Solid State Physics" (Seventh ed.). New York: John Wiley & Sons (1953)
42. Verlet, Loup. "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard–Jones Molecules". *Physical Review*. 159: 98–103. (1967)
43. Swope, William C.; H. C. Andersen; P. H. Berens; K. R. Wilson. "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters". *The Journal of Chemical Physics*. 76: 648. (1982)
44. Allen, Michael P., and Dominic J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", 2nd edition (2017)
45. D. C. Rapaport, "The Art of Molecular Dynamics Simulation", 2nd edition (2004)
46. L. A. Rowley, D. Nicholson and N. G. Parsonage "Monte Carlo grand canonical ensemble calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 Argon", *Journal of Computational Physics* 17 pp. 401-414 (1975)
47. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton. "LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales", *Comp Phys Comm*, 271 (2022)
48. Leticia F. Cugliandolo, "Coarsening phenomena". (2015)
49. Langer, J.S. Spinodal Decomposition. In: Riste, T. (eds) *Fluctuations, Instabilities, and Phase Transitions*. NATO Advanced Study Institutes Series, vol 11. Springer, Boston, MA. (1975)
50. Galarneau, Anne & Abid, Zakaria & Said, Bilel & Didi, Youcef & Szymańska, Katarzyna & Jarzębski, Andrzej & Tancret, Franck & Hadj, Hamaizi & Bengueddach, Aek & Di Renzo, Francesco & Fajula, Francois. *Synthesis and Textural Characterization of Mesoporous and Meso-/Macroporous Silica Monoliths Obtained by Spinodal Decomposition*. *Inorganics*. (2016)