

Оглавление

1 Введение	1
I. Основы	7
2 Статистическая механика	8
2.1 Энтропия и температура	8
2.2 Классическая статистическая механика	12
2.2.1 Эргодичность	14
2.3 Вопросы и упражнения	17
3 Моделирование методом Монте-Карло	21
3.1 Метод Монте-Карло	21
3.1.1 Выборка по значимости	23
3.1.2 Метод Метрополиса	25
3.2 Базовый алгоритм Монте-Карло	29
3.2.1 Алгоритм	29
3.2.2 Технические детали	30
3.2.3 Детальный баланс и равновесие	39
3.3 Пробные шаги смещения	40
3.3.1 Поступательные смещения	40
3.3.2 Ориентационные смещения	45
3.4 Приложения	49
3.5 Вопросы и упражнения	54
4 Моделирование методом молекулярной динамики	57
4.1 Молекулярная динамика: суть метода	57
4.2 Молекулярная динамика: программа	58
4.2.1 Инициализация	59
4.2.2 Расчет сил	61
4.2.3 Интегрирование уравнений движения	63
4.3 Уравнения движения	64
4.3.1 Другие алгоритмы	68
4.3.2 Схемы более высокого порядка	70

4.3.3	Формализм оператора Лиувилля для обратимых во времени алгоритмов	70
4.3.4	Неустойчивость по Ляпунову	74
4.3.5	Еще один взгляд на алгоритм Верле	76
4.4	Компьютерные эксперименты	77
4.4.1	Диффузия	79
4.4.2	Алгоритм n -го порядка для вычисления корреляций	84
4.5	Некоторые приложения	89
4.6	Вопросы и упражнения	94

II. Термодинамические ансамбли 97

5 Метод Монте-Карло в различных ансамблях 98

5.1	Общий подход	99
5.2	Канонический ансамбль	99
5.2.1	Моделирование методом Монте-Карло	100
5.2.2	Обоснование алгоритма	101
5.3	Микроканонический метод Монте-Карло	101
5.4	Изобарно-изотермический ансамбль	102
5.4.1	Статистическая механика: основы метода	103
5.4.2	Моделирование методом Монте-Карло	106
5.4.3	Приложения	109
5.5	Изонапряженно-изотермический ансамбль	110
5.6	Большой канонический ансамбль	111
5.6.1	Статистическая механика: основы метода	113
5.6.2	Моделирование методом Монте-Карло	115
5.6.3	Обоснование алгоритма	116
5.6.4	Приложения	118
5.7	Вопросы и упражнения	119

6 Метод молекулярной динамики в различных ансамблях 122

6.1	Молекулярная динамика при постоянной температуре	123
6.1.1	Термостат Андерсена	125
6.1.2	Термостат Нозе — Гувера	128
6.1.3	Цепи Нозе — Гувера	135
6.2	Молекулярная динамика при постоянном давлении	139
6.3	Вопросы и упражнения	140

III. Свободная энергия и фазовое равновесие 143

7 Расчет свободной энергии 144

7.1	Термодинамическое интегрирование	145
7.2	Химические потенциалы	149
7.2.1	Метод вставки частиц	150

7.2.2	Другие ансамбли	153
7.2.3	Метод перекрывающихся распределений	155
7.3	Другие методы расчета свободной энергии	158
7.3.1	Метод гистограмм	159
7.3.2	Метод отношения вероятностей принятия шага	164
7.4	Зонтичная выборка	166
7.4.1	Неравновесные методы расчета свободной энергии	171
7.5	Вопросы и упражнения	174
8	Ансамбль Гиббса	175
8.1	Метод ансамбля Гиббса	176
8.2	Статистическая сумма	177
8.3	Монте-Карло моделирование	179
8.3.1	Смещение частиц	179
8.3.2	Изменение объема	179
8.3.3	Обмен частицами	181
8.3.4	Реализация	181
8.3.5	Анализ результатов	186
8.4	Приложения	191
8.5	Вопросы и упражнения	193
9	Другие методы исследования сосуществования фаз	195
9.1	Неполный большой канонический ансамбль	195
9.2	Построение кривых сосуществования	202
10	Свободная энергия твердых тел	209
10.1	Термодинамическое интегрирование	210
10.2	Свободная энергия твердых тел	212
10.2.1	Твердые состояния атомарного вещества с непрерывными потенциалами	212
10.3	Свободная энергия молекулярных веществ в твердых состояниях	214
10.3.1	Твердые состояния атомарного вещества с разрывными потенциалами	217
10.3.2	Общие вопросы реализации	217
10.4	Вакансии и междоузлия	229
10.4.1	Свободные энергии	230
10.4.2	Численные расчеты	232
11	Свободная энергия цепных молекул	234
11.1	Химический потенциал как обратимая работа	234
11.2	Розенблютовская выборка	235
11.2.1	Макромолекулы с дискретными конформациями	236
11.2.2	Обобщение на случай непрерывно деформируемых молекул	240
11.2.3	Метод Розенблютов с перекрыванием распределений	246
11.2.4	Рекурсивная выборка	246
11.2.5	Метод Розенблютов с отсечением и обогащением	249

IV. Усовершенствованные методы	251
12 Дальнедействующие потенциалы	252
12.1 Суммы Эвальда	253
12.1.1 Точечные заряды	253
12.1.2 Дипольные частицы	261
12.1.3 Диэлектрическая проницаемость	262
12.1.4 Граничные условия	263
12.1.5 Точность и вычислительная сложность	264
12.2 Быстрый мультипольный метод	266
12.3 Методы частица-сетка	270
12.4 Суммирование по Эвальду для плоскопараллельного слоя	275
13 Схемы Монте-Карло со смещением выборки	280
13.1 Методики смещенной выборки	281
13.1.1 За пределами схемы Метрополиса	282
13.1.2 Ориентационное смещение выборки	282
13.2 Цепные молекулы	289
13.2.1 Метод Монте-Карло с конфигурационным смещением выборки	289
13.2.2 Решеточные модели	290
13.2.3 Континуальные модели	294
13.3 Создание пробных ориентаций	298
13.3.1 Сильные внутримолекулярные взаимодействия	299
13.3.2 Построение разветвленных молекул	305
13.4 Закрепленные концы	308
13.4.1 Решеточные модели	308
13.4.2 Гибкая цепь	310
13.4.3 Сильные внутримолекулярные взаимодействия	312
13.4.4 Метод Монте-Карло с перезамыканием	313
13.5 Помимо полимеров	316
13.6 Другие ансамбли	319
13.6.1 Большой канонический ансамбль	319
13.6.2 Моделирование в ансамбле Гиббса	323
13.7 Рост с откатом	326
13.7.1 Алгоритм	328
13.7.2 Обоснование метода	331
13.8 Вопросы и упражнения	335
14 Ускорение выборки в методе Монте-Карло	339
14.1 Метод параллельного регулирования	339
14.2 Гибридный метод Монте-Карло	346
14.3 Кластерные шаги	347
14.3.1 Кластеры	348
14.3.2 Схема «раннего отклонения»	353

15	Выбор шкалы времени	356
15.1	Движение с наложенными связями	357
15.1.1	Вычисление средних с учетом и без учета наложенных связей	362
15.2	Оптимизация «на лету»: подход Кара — Парринелло	367
15.3	Алгоритмы с несколькими шагами по времени	370
16	Редкие события	375
16.1	Теоретические основы	376
16.2	Метод Беннетта — Чандлера	380
16.2.1	Вычислительные аспекты	382
16.3	Диффузионное преодоление барьера	386
16.4	Ансамбль траекторий перехода	393
16.4.1	Ансамбль траекторий	393
16.4.2	Моделирование методом Монте-Карло	397
16.5	Поиск точки перевала	403
17	Диссипативная динамика частиц	406
17.1	Описание метода	407
17.1.1	Обоснование метода	408
17.1.2	Реализация метода	410
17.1.3	DPD и сохранение энергии	413
17.2	Другие крупнозернистые методы	416
V.	Приложения	419
A	Уравнения движения в лагранжевой и гамильтоновой механике	420
A.1	Лагранжиан	422
A.2	Гамильтониан	424
A.3	Гамильтонова динамика и статистическая механика	426
A.3.1	Каноническое преобразование	427
A.3.2	Условие симплектичности	428
A.3.3	Статистическая механика	430
B	Негамильтонова динамика	433
B.1	Теоретические основы	433
B.2	в <i>NVT</i> -ансамбле	435
B.2.1	Алгоритм Нозе — Гувера	435
B.2.2	Цепи Нозе — Гувера	440
B.3	<i>NPT</i> -ансамбль	442
C	Теория линейного отклика	445
C.1	Статический отклик	445
C.2	Динамический отклик	446
C.3	Диссипация	449
C.3.1	Электропроводность	452

С.3.2	Вязкость	453
С.4	Константы упругости	454
D	Статистические погрешности	459
D.1	Статические свойства: размер системы	459
D.2	Корреляционные функции	461
D.3	Средние по блокам	463
E	Схемы интегрирования	467
E.1	Схемы повышенного порядка точности	467
E.2	Алгоритмы Нозе — Гувера	469
E.2.1	Канонический ансамбль	469
E.2.2	Изотермо-изобарический ансамбль	474
F	Экономия процессорного времени	478
F.1	Список Верле	478
F.2	Связанные списки ячеек	482
F.3	Объединение списка Верле и списка ячеек	483
F.4	Эффективность	484
G	Опорные состояния	489
G.1	Моделирование большого канонического ансамбля	489
H	Статистическая механика «ансамбля» Гиббса	493
H.1	Свободная энергия ансамбля Гиббса	493
H.1.1	Основные определения и результаты для канонического ансамбля	493
H.1.2	Плотность свободной энергии в ансамбле Гиббса	495
H.2	Химический потенциал в ансамбле Гиббса	500
I	Перекрывающиеся распределения для полимеров	502
J	Некоторые алгоритмы общего назначения	506
K	Небольшие исследовательские проекты	509
K.1	Адсорбция в пористых средах	509
K.2	Транспортные свойства жидкостей	510
K.3	Диффузия в пористых средах	511
K.4	Схемы интегрирования с кратными шагами по времени	512
K.5	Термодинамическое интегрирование	513
L	Советы по программированию	514
	Литература	516
	Список учебных исследований	552
	Список примеров	552