

POGLAVJE III: Molekularna dinamika, toplotne kopeli in simulacija neravnovesne termodinamike

Zmogljivosti današnjih računalnikov nam omogočajo, da simuliramo *irreverzibilne* makroskopske pojave, kot je npr. prevajanje toplote med vročim in hladnim telesom, z zasledovanjem posameznih rešitev (trajektorij) mikroskopskih enačb gibanja (ki jih lahko učinkovito simuliramo z enim od znanih algoritmov za numerično reševanje sistemov diferencialnih enačb). Te so po svoji hamiltonski naravi običajno reverzibilne in zato v navideznem neskladju z irreverzibilno naravo opaženih makroskopskih pojavov. Pravega paradoksa seveda ni, skrivnost pa tiči naraščajoči prostornini faznega prostora oz. entropiji statističnega opisa sistemov v makroskopski (t.i. termodinamski) limiti.

Takšnim mikroskopskim simulacijam makroskopskih pojavov običajno pri-
taknemo nalepko *molekularna dinamika* (MD) in je pomembno področje
moderne računske fizike, tako po aplikativni plati kot tudi kot ‘eksperimen-
talna pomoč’ pri poglobljanju razumevanja osnovnih pojavov oziroma kot
motivacija za nadaljne teoretično delo. Ker pa je simulacija Avogadrovega
števila sestavnih delov še vedno pretrd oreh za katerikoli računski stroj, je
bistven del MD simulacij tudi simulacija toplotnih kopeli, oz. bolj splošnih
termo-kemičnih, termo-magnetnih, itn., kopeli.

Kopeli nam običajno nadomeščajo del makroskopskega števila prostost-
nih stopenj, ki nas v podrobnostih ne zanimajo, a so pomembno sklopljene
z bistvenim delom sistema in jih popišemo z malim številom termodinam-
skih parametrov, npr. s temperaturo, kemičnim potencialom, magnetizacijo,
itn. Bistven del sistema (t.i. ‘bulk’) običajno simuliramo z reševanjem
Hamiltonovih enačb, medtem ko je za simulacijo kopeli več učinkovitih pred-
logov.

Popularna sta predvsem dva: (a) Termostat kot stohastičen proces (npr.
Langevin ali Ohrnstein-Uhlenbeck), ali pa (b) simulacija termostata z de-
terminističnimi enačbami gibanja (npr. t.i. Nosé-Hooverjev termostat).

1 Ornstein-Uhlenbeckov proces

Ornstein-Uhlenbeckov proces je Markovski, stohastičen proces, ki opisuje hitrost Brownovega delca v linearnem režimu upora. Opisuje ga *stohastična diferencialna enačba*

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + \xi(t), \quad (1)$$

kjer je $\xi(t)$ t.i. *Gaussov beli šum*, oz. Wienerjev proces. To pomeni, da si moramo spremenljivko $\xi(t)$ predstavljati kot Gaussovo slučajno spremenljivko, ki je slučajno neodvisna v vseh trenutkih, njena varianca pa je povezana z absolutno temperaturo T (kjer postavimo še $k_B = 1$):

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\gamma T \delta(t - t'). \quad (2)$$

Tu in nadalje z $\langle \bullet \rangle$ označujemo pričakovano vrednost glede na stohastični proces. V fiziki takšno enačbo poimenujemo po francoskem fiziku Paulu Langevinu. Kljub temu, da $\xi(t)$ ni prava funkcija - ampak je stohastična količina - nam Itojeva teorija stohastičnih diferencialnih enačb zagotavlja, da formalno rešitev Langevinove enačbe lahko takoj napišemo kot

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \int_0^t \xi(t')e^{-\gamma(t-t')} dt'. \quad (3)$$

Vaja: Dokaži, da je slednji izraz res rešitev enačbe (1).

Preverimo še, da rešitev uboga *ekviparticijski izrek*, namreč, da je povprečna kinetična energija res kar polovica absolutne temperature:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \frac{1}{2} [v(t)]^2 \rangle = \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \xi(t')\xi(t'') \rangle e^{-\gamma(2t-t'-t'')} \quad (4)$$

$$= \frac{1}{2} 2\gamma T \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' e^{-2\gamma(t-t')} = \frac{T}{2}. \quad (5)$$

Kljub temu, da je Ornstein-Uhlenbeckov model izjemno preprost, vsebuje še nekatere druge globoke zakonitosti statistične fizike. Npr. fluktuacijsko-disipacijski izrek - ki je zajet v definiciji (2) - in posledično Einsteinovo relacijo, ki jo bomo pokazali spodaj.

Naj bo $C(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle v(\tau)v(\tau+t) \rangle$ ustrežna korelacijska funkcija (predpostavimo $t \geq 0$):

$$C(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau dt' \int_0^{\tau+t} dt'' \langle \xi(t')\xi(t'') \rangle e^{-\gamma(2\tau+t-t'-t'')} \quad (6)$$

$$= T \exp(-\gamma t). \quad (7)$$

Izračunamo npr. lahko še difuzijsko konstanto (za premik Brownovega delca $x(t) = x(0) + \int_0^t dt' v(t')$)

$$D := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle}{2t} = \int_0^t C(t) = \frac{T}{\gamma}, \quad (8)$$

ki je ena od oblik Einsteinove relacije, ki povezuje difuzijsko konstanto D , temperaturo T in disipacijo/viskoznost γ .

Vaja: Z računom pokaži zadnjo identiteto (drugi enačaj v (8)).

1.1 Neravnovesno stacionarno stanje.

Zgled: odprt sistem dveh sklopljenih oscilatorjev

Vzemimo npr. model dveh sklopljenih harmonskih oscilatorjev s Hamiltonko

$$H = \frac{1}{2} (p_1^2 + p_2^2 + k_1 q_1^2 + k_2 q_2^2 + k_{12} (q_1 - q_2)^2), \quad (9)$$

ki sta sklopljena parom dveh različnih termostatov – slučajno neodvisnih Ornstein-Uhlenbeckovih procesov – s temperaturama T_1 in T_2 , tako da se ustrezne Langevinove enačbe glasijo:

$$\dot{q}_1 = p_1, \quad \dot{p}_1 = -(k_1 + k_{12})q_1 + k_{12}q_2 - \gamma p_1 + \xi_1, \quad (10)$$

$$\dot{q}_2 = p_2, \quad \dot{p}_2 = -(k_2 + k_{12})q_2 + k_{12}q_1 - \gamma p_2 + \xi_2, \quad (11)$$

$$\langle \xi_1(t) \xi_1(t') \rangle = 2\gamma T_1 \delta(t - t'), \quad (12)$$

$$\langle \xi_2(t) \xi_2(t') \rangle = 2\gamma T_2 \delta(t - t'), \quad (13)$$

$$\langle \xi_1(t) \xi_2(t') \rangle = 0. \quad (14)$$

Linearnost Langevinovih enačb nam posledično garantira zaprtost sistema diferencialnih enačb za matrične elemente 4×4 kovariančne matrike

$$C(t) = \langle \underline{x}(t) \underline{x}(t)^T \rangle, \quad \underline{x} = (q_1, q_2, p_1, p_2)^T. \quad (15)$$

V komponentah: $C_{ij} = \langle x_i x_j \rangle$. Najprej zapišimo Langevinov sistem enačb (10-14) v kompaktni obliki

$$\dot{\underline{x}} = X \underline{x} + \underline{\xi}, \quad \underline{\xi} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix}, \quad X = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -k_1 - k_{12} & k_{12} & -\gamma & 0 \\ k_{12} & -k_2 - k_{12} & 0 & -\gamma \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Formalna rešitev takšnega sistema linearnih stohastičnih diferencialnih enačb se zapiše kot trivialna posplošitev (3), namreč:

$$\underline{x}(t) = \exp(Xt)\underline{x}(0) + \int_0^t \exp(X(t-t'))\xi(t')dt'. \quad (17)$$

Vaja: Pokaži, da (17) zares reši sistem (16)!

Zdaj pa lahko takoj izračunamo časovni odvod kovariančne matrike:

$$\frac{dC}{dt} = \langle \dot{\underline{x}}\underline{x}^T \rangle + \langle \underline{x}\dot{\underline{x}}^T \rangle \quad (18)$$

$$= XC + CX^T + \langle \underline{\xi}\underline{x}^T \rangle + \langle \underline{x}\underline{\xi}^T \rangle. \quad (19)$$

Če upoštevamo še, da $\langle \xi_{1,2} \rangle = 0$, potem lahko zadnja dva člena dobimo iz eksplicitne rešitve (17) in upoštevanjem varianc šuma (12,13):

$$\frac{dC}{dt} = XC + CX^T + Y, \quad Y = 4\gamma \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_2 \end{pmatrix}. \quad (20)$$

To je sistem linearnih diferencialnih enačb za 16 elementov matrike C , ki nam opišejo vse kar je možno vedeti o problemu. Namreč, iz linearnosti rešitve (17) v Gaussovi spremenljivki $\underline{\xi}$ sledi, da so tudi vse ostale linearne opazljivke $\underline{a} \cdot \underline{x}$ Gaussovo porazdeljene količine. Kake bolj zapletene opazljivke, ki se izražajo preko potenc x_j pa takoj lahko iz vrednotimo z uporabo Wickovega izreka. (**Vaja:** Premisli kako!)

Posebej zanimiva je stacionarna rešitev $dC/dt = 0$, ki si jo lahko mislimo tudi kot asimptotsko limito $C^* = \lim_{t \rightarrow \infty} C(t)$, ki popiše *neravnovesno stacionarno stanje* in uboga znamenito Lyapunovo enačbo

$$XC^* + C^*X^T = -Y. \quad (21)$$

Standardna orodja, npr. Mathematica ali Matlab imajo specializirane rutine za reševanje gornje enačbe¹. Udobno pa se jo da reševati tudi zgolj z diagonalizacijo matrike X , če slednja obstaja, npr. $X = V\Delta V^{-1}$, kjer $\Delta := \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4)$. Rešitev Ljapunove enačbe je enolična, kadar za *noben* par i, j ne velja $\lambda_i + \lambda_j = 0$. Tedaj enačbo (21) eksplicitno rešimo s substitucijo $C = V\tilde{C}V^T$. Za poseben primer, ko so vse vzmeti enake

¹Nekoliko bolj splošen razred takšnih linearnih matričnih enačb sliši na ime Sylvestrova enačba.

$k_1 = k_2 = k_{12} = k$, je rešitev dokaj preprosta (**Vaja:** Napravi vse korake)

$$C^* = \begin{pmatrix} \frac{2k(T_1+T_2)+(7T_1+T_2)\gamma^2}{3k(k+2\gamma^2)} & \frac{T_1+T_2}{3k} & 0 & \frac{(T_1-T_2)\gamma}{k+2\gamma^2} \\ \frac{T_1+T_2}{3k} & \frac{2k(T_1+T_2)+(T_1+7T_2)\gamma^2}{3k(k+2\gamma^2)} & \frac{(T_2-T_1)\gamma}{k+2\gamma^2} & 0 \\ 0 & \frac{(T_2-T_1)\gamma}{k+2\gamma^2} & \frac{k(T_1+T_2)+4T_1\gamma^2}{k+2\gamma^2} & 0 \\ \frac{(T_1-T_2)\gamma}{k+2\gamma^2} & 0 & 0 & \frac{k(T_1+T_2)+4T_2\gamma^2}{k+2\gamma^2} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Zanimivi matrični elementi so: $\langle p_1^2/2 \rangle = C_{33}/2$ in $\langle p_2^2/2 \rangle = C_{44}/2$ sta efektivni temperaturi prvega in drugega oscilatorja, $\langle k(q_1 - q_2)p_2 \rangle = kC_{14} \propto (T_2 - T_1)$ pa je povprečno delo na časovno enoto, ki ga prvi oscilator opravlja na drugem - t.j. *toplotni tok*.

1.2 Stohastičen termostat za numerične simulacije: Maxwellova kopel

Langevinove enačbe, ki jih neposredno posplošimo na sisteme mnogo delcev (kar bomo uporabljali kasneje), so učinkovito orodje za računanje ravnovesnih in neravnovesnih lastnosti. Še posebej so prikladne za eksplicitno analitično delo v linearnih (harmoničnih) problemih, kjer se Gaussova narava šuma $\xi(t)$ prenese na Gaussovo porazdelitev vseh dinamičnih spremenljivk.

Za neposredno uporabo v MD simulacijah, pa je implementacija Langevinovih kopeli nekoliko neprikladna. Namreč, manifestna negladkost šuma $\xi(t)$ nam v osnovi kvari vse analitične lastnosti - npr. natančnost - ODE integratorjev. Za portrebe numeričnih algoritmov zato v praksi raje uporabljamo nekakšno diskretno verzijo Langevinovih kopeli, t.i. *Maxwellovo* kopel.

Algoritem za Hamiltonke kanonične oblike $H = \frac{1}{2} \sum_j p_j^2/m_j + V(\underline{q})$ je zelo preprost:

Algoritem:

1. Izberi nek čas vzorčenja $\tau > 0$.
2. Med časi $(n-1)\tau$ in $n\tau$ simuliraj MD z ODE numerično metodo po izbiri, npr. s simplektnim integratorjem iz Poglavlja II ali metodo Runge-Kutta. Ob času $t = n\tau$ pa 'resetiraj' hitrosti oz. impulze vseh delcev, ki so sklopljeni s kopeljo, npr. p_k , tako da novi p_k izžrebaš kot Gaussovo slučajno spremenljivko po porazdelitvi

$$W(p_k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k}} \exp(-p_k^2/(2\sigma_k^2)), \quad \sigma_k = \sqrt{m_k T_k} \quad (23)$$

kjer je T_k ustrezna temperatura kopeli, m_k pa masa sklopljenega delca.

3. Ravnovesne/neravnovesne stacionarne lastnosti problema nato računaj kot povprečja po dolgem času oz. velikem številu takšnih interakcij s kopelmi. Npr. toplotni tok med sistemom in kopeljo lahko računaš kot limito

$$J = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\tau} \sum_{n=1}^N \frac{1}{2m} \{p_k^2(t = n\tau + 0) - p_k^2(t = n\tau - 0)\}. \quad (24)$$

Parameter τ mora biti izbran primerno, da bodo kontakti s kopelmi kar najmočnejši, sicer dobimo t.i. kontaktne upornosti.

2 Nosé-Hooverjev termostat

Termostat, ki sta ga predlagala Nosé in Hoover pa je čisto drugačne vrste. Zanj sploh ne potrebujemo generatorja naključnih števil, ampak zgolj ODE integrator. Enačbe, ki jih rešujemo, so povsem deterministične in celo Hamiltonske narave (torej časovno obrnljive).

Za en, delec (prost, t.j. brez drugih interakcij, razen s kopeljo) z impulzom p in maso m , ter kanonično temperaturo T , Nose-Hooverjevo dinamiko zapišemo kot

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -\zeta p, \\ \frac{d\zeta}{dt} &= \frac{1}{\tau} \left(\frac{p^2}{m} - T \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Eksterna dinamična spremenljivka $\zeta(t)$ igra vlogo dušenja $\zeta > 0$ ali ojačevanja $\zeta < 0$, odvisno od tega, ali je trenutna kinetična energija večja, ali manjša od $\frac{T}{2}$. τ pa je časovna konstanta s katero se spremenljivka ζ odzove na primankljaj ali presežek v kinetični energiji. Takšen sistem navadnih diferencialnih enačb (ODE) ima torej po konstrukciji lastnost, da je povprečna kinetična energija po dolgem času $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \frac{p^2(t')}{2m} = \frac{T}{2}$. Seveda pa sistem dveh navadnih diferencialnih enačb (25) nima rešitev, ki bi vsaj približno izgledale stohastično, ali kaotično (glej sliko 1). V dveh dimenzijah ima sistem ODE pač vedno le periodične rešitve, ali pa rešitve, ki zamrejo, ali ubežijo v asimptote.

Sistem enačb (25) je v resnici Hamiltonski sistem v nekakšnem 'virtualnem času'. Definirajmo virtualni časovni parameter $t'(t)$, kjer je skalirni

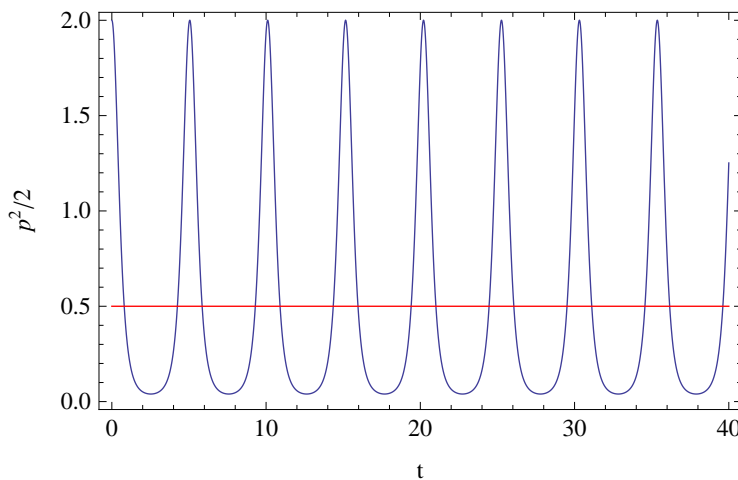


Figure 1: Trenutna kinetična energija $p^2(t)/2$ za sistem Nosé-Hooverjevih enačb (25) za en prost delec. Začetni pogoj $p(0) = 2$, $\zeta(0) = 0$, parametri pa so $T = 1$, $m = 1$, $\tau = 1$. Rdeča horizontala označuje časovno povprečje.

faktor

$$s = \frac{dt'}{dt}, \quad s(t) > 0, \quad (26)$$

virtualna dinamična spremenljivka, p_s pa naj bo ustrezen kanonično konjugiran impulz. Vzemimo Hamiltonovo funkcijo

$$H'(q, s, p', p_s) = \frac{p'^2}{2ms^2} + \frac{p_s^2}{2\tau} + T \log s, \quad (27)$$

iz katere izpeljemo Hamiltonove enačbe

$$\frac{dp'}{dt'} = 0, \quad \frac{dq}{dt'} = \frac{p'}{ms^2}, \quad \frac{dp_s}{dt'} = \frac{p'^2}{s^3} - \frac{T}{s}, \quad \frac{ds}{dt'} = \frac{p_s}{\tau}. \quad (28)$$

Če vpeljemo

$$\zeta = \frac{p_s}{\tau}, \quad (29)$$

potem preprost račun pokaže, da so dinamične enačbe za 'realni impulz'

$$p = \frac{p'}{s} \quad (30)$$

in ζ natanko (25). (**Vaja**)

Podobno lahko obravnavamo večje sisteme z velikim številom (N) prostostnih stopenj, npr.

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j} + V(\underline{q}). \quad (31)$$

Hamiltonian v virtualnem času (t'), kjer termostat sklaplja z *vsemi* prostostnimi stopnjami,

$$H' = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j s^2} + V(\underline{q}) + \frac{p_s^2}{2\tau} + NT \log s \quad (32)$$

vodi do modificiranih Hamiltonovih enačb, v realnem času (**Vaja:** Pokaži jih!)

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j}, \quad (33)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial V(\underline{q})}{\partial q_j} - \zeta p_j, \quad (34)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{m_j} - NT \right). \quad (35)$$

Gornje enačbe so prikladne za MD simulacije v ravnovesnem stanju, v kanoničnem statističnem ensembelu pri fiksni temperaturi.

Nosé-Hooverjev model termostatov pa je uporaben tudi za študij neravnovesnih stanj, kjer različne dele sistema slapljamo s termalnimi kopelmi pri različnih temperaturah. Tedaj sklopimo pač samo samo določene impulze s kopelmi z zelenimi temperaturami.

Npr. če bi imeli dve kopeli s temperaturama T_L in T_R , ki bi sklapljali z impulzoma p_1 in p_N , potem bi se neravnovesni Nosé-Hooverjev model glasil:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j}, \quad (36)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial V(\underline{q})}{\partial q_j} - \delta_{j,1}\zeta_L p_1 - \delta_{j,N}\zeta_R p_N, \quad (37)$$

$$\frac{d\zeta_L}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{p_1^2}{m_1} - T_L \right), \quad (38)$$

$$\frac{d\zeta_R}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{p_N^2}{m_N} - T_R \right). \quad (39)$$

Pozor: Takšen neravnovesni Nosé-Hooverjev model več *ne* moremo zapisati v Hamiltonski obliki! Ustrezen sistem diferencialnih enačb je v splošnem disipativen in kaotičen.

3 Problem prevajanja toplote v eni dimenziji

Problem, ki smo ga na zgledu dveh sklopljenih linearnih oscilatorjev srečali v razdelku 1.1 zastavimo zdaj nekoliko bolj splošno. Imejmo npr. verigo N atomov z enakimi masami (npr. $m = 1$), z medatomskega potencialom $V(q_{j+1} - q_j)$, ter s potencialom $U(q_j)$, ki vsak atom veže na periodičen substrat. $q_j = 0$ so ravnovesne lege atomov, $U'(0) = 0, V'(0) = 0$, ki predstavljajo periodično ravnovesno porazdelitev v realnem prostoru $x_j = q_j + ja, x_j^{(0)} = ja$, kjer je a neka ravnovesna medatomska razdalja.

Celotno Hamiltonko atomske verige tedaj zapišemo kot

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N p_j^2 + \sum_{j=1}^N U(q_j) + \sum_{j=1}^{N-1} V(q_{j+1} - q_j), \quad (40)$$

pri čemer si prvi in zadnji oscilator, t.j. impulza p_1 in p_N mislimo potopljena v dva različna termostata s temperaturama T_L in T_R .

Če Hamiltonko razumemo kot vsoto dvodelčnih prispevkov

$$H = \sum_{j=1}^{N-1} h_{j,j+1}, \quad (41)$$

potem lahko v enačbi

$$\frac{dh_{j,j+1}}{dt} = \{h_{j,j+1}, H\} = \{h_{j,j+1}, h_{j+1,j+2}\} - \{h_{j-1,j}, h_{j,j+1}\} \quad (42)$$

$$= -J_{j+1} + J_j = \text{“} -\text{div } J_j \text{”} \quad (43)$$

razpoznamo kontinuitetno enačbo za gostoto energije in uvedemo splošni izraz za energijski tok

$$J_j = -\{h_{j-1,j}, h_{j,j+1}\} = -\frac{1}{2} (V'(q_j - q_{j-1}) + V'(q_{j+1} - q_j)) p_j. \quad (44)$$

3.1 Harmonična atomska veriga

V primeru, da je interakcija harmonska, tako meddelčna $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ kot tista s substratom $U(x) = \frac{1}{2}k'x^2$, lahko problem Harmonске verige v modelu

Langevinovih rezervoarjev rešimo z metodo obravnavano v razdelku 1.1. Pri diagonalizaciji matrike X naletimo na diskretno sinusno transformacijo in obravnavo *fononskega spektra*. Bistvena lastnost harmonske verige pa je, da se fononi v njej ne sipajo, kar ima za posledico povsem balistični transport energije. To pomeni, da je toplotni tok v osnovnem redu neodvisen od velikosti verige $\langle J_j \rangle = \mathcal{O}(N^0)$, ter da je temperaturni profil konstanten $\langle p_j^2 \rangle = \frac{T_L + T_R}{2} + \mathcal{O}(\exp(-\text{const } N))$.

3.2 Anharmonična atomska veriga

V primeru anharmonske verige pa pride do sipanja fononskih ekscitacij, ki jih definiramo kot normalne načine (t.j. lastne vektorje) usrtezne linearizirane verige (za mala nihanja okrog ravnovesja). Za zadosti močno nelinearno verigo zato pričakujemo normalen transport energije, ki bi ga narekoval fenomenološki Fourierov zakon

$$\langle J_j \rangle \simeq \kappa \frac{T_R - T_L}{N}, \quad \langle p_j^2 \rangle \simeq T_L + \frac{j-1}{N-1} (T_R - T_L) \quad (45)$$

Problem pa je, glede na svojo elementarnost pa tudi dolgo in bogato zgodovino (ki se je začela z znamenito študijo Fermija, Paste in Ulama v Los-Alamoškem laboratoriju nekaj let po drugi svetovni vojni), neverjetno bogat in zapleten. Namreč, natančni pogoji pri katerih v eni dimenziji dejansko dobimo veljavnost Fourierovega zakona še vedno niso dokončno razumljeni, še posebej v takoimenovanem *hidrodinamskem* režimu odsotnosti interakcije s substratom $U = 0$.

3.3 NALOGA

1. Razišči transport toplote v verigi kvartičnih oscilatorjev

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2, \quad U(x) = \frac{1}{2}x^2 + \lambda x^4. \quad (46)$$

z neravnovesnim Nosé-Hooverjevim modelom dveh kopeli s temperaturama T_L in T_R ki jih pritakneš na levi oz. desni konec verige (t.j. sklapljaš z impulzoma p_1 in p_N). Ustrezne diferencialne enačbe numerično rešuj z integratorjem tipa Runge-Kutta.

Izbira začetnega pogoja ni zelo pomembna, vendar moraš orbito nekaj časa pustiti relaksirati, da pride v bližino neravnovesnega stacionarnega stanja. Opazljivke povpreči po času, ki naj bo zadosti dolg, da boš rezultatom lahko zaupal. Določi predvsem obnašanje energijskega toka

$\langle J_j \rangle$ (za fiksno j , ali povprečeno po j , saj asimptotski tok ne sme biti odvisen od j) in profil efektivne temperature $T_j = \langle p_j^2 \rangle / 2$, za nekaj velikosti verige, npr. $N = 10, 20, 40 \dots$

Oglej si harmonski režim $\lambda = 0$ in močno anharmonski režim $\lambda = 1$, za temperaturi kopeli pa izberi npr. $T_L = 2, T_R = 1$.

2. * Namesto Nosé-Hooverjevih termostatov si lahko izbereš Maxwellske kopeli. Ali izbira termostata kaj vpliva na vrednost konstante toplotne prevodnosti κ' ?
3. ** Z analitičnim računom poišči zanimive opazljivke za harmonično verigo po modelu opisanem v razdelku 1.1.

References

- [1] A. Dhar, *Advances in Physics*, **57**, 457–537 (2008).
- [2] W. G. Hoover, “*Computational Statistical Mechanics*”, Elsevier, Amsterdam (1991).