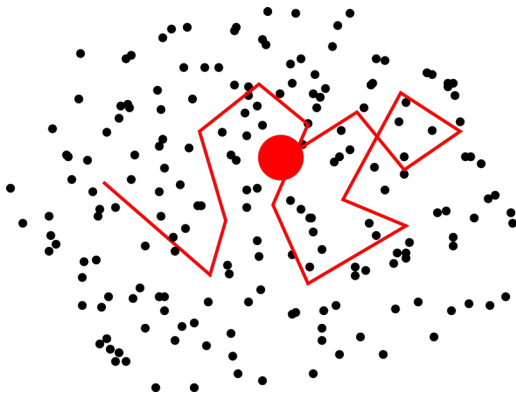


Symulacje Monte Carlo układów dynamicznych w fizyce

Plan wykładu:

- ruchy Browna, błądzenie przypadkowe, proces Wienera, równanie dyfuzji
- symulacja procesu dyfuzji:
 - problem odwrotny - wyznaczanie stałej dyfuzji
 - równanie typu Master i warunek równowagi
- symulacje przepływu gazu rozrzedzonego
 - propagacja fali uderzeniowej
- symulacje MC cieczy
 - układ NPT
 - model Mercedes-Benz 2D
- literatura

Ruchy Browna



- drobina kurzu na powierzchni wody nie spoczywa, ale porusza się chaotycznym ruchem pod wpływem zderzeń z cząsteczkami wody, efekt jest potwierdzeniem atomowej budowy ciał
- niemożliwe jest zarejestrowanie każdego zderzenia i jego wpływu, to co widzimy to uśredniony efekt makroskopowy
- po raz pierwszy efekt zaobserwował duński biolog **Jan IngenHousz** w 1785
- efekt spopularyzował Szkot **Robert Brown** w 1827 roku i od niego wzięła się też nazwa

Przemieszczenia ciała są wypadkową wielu zderzeń, ale w przybliżeniu możemy założyć, że obiekt porusza się w krótkich odcinkach czasu po linii prostej

$$X = x_0 + X_1 + X_2 + \dots + X_n$$

załóżmy że start jest w 0

$$x_0 = 0$$

Proces zderzeń jest chaotyczny i przebiega w każdym kierunku identycznie – przesunięcia lewo/prawo, góra/dół są równieprawdopodobne, lub inaczej: ruch Browna jest realizacją **błądzenia przypadkowego** z prawdopodobieństwem niezależnym od kierunku

$$\langle X_1 \rangle = \langle X_2 \rangle = \dots = \langle X_n \rangle = 0 \quad \longrightarrow \quad \langle X \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n X_i \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle X_i \rangle = 0$$

Kolejne zderzenia i będące ich wynikiem przemieszczenia są realizacją tego samego procesu – wariancja jest identyczna dla każdego odcinka

$$\text{var}\{X_1\} = \text{var}\{X_2\} = \dots = \text{var}\{X_n\} = \Delta x^2$$

Wariancja całego ruchu

$$\text{var}\{X\} = \langle X^2 \rangle - \underbrace{\langle X \rangle^2}_{=0} = \langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle X_i^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \Delta x^2 = n\Delta x^2$$

Zmiany obserwujemy w kolejnych chwilach czasowych, które możemy potraktować jako równoodległe

$$t = n\Delta t$$

- wprowadzamy czas do rozważań

$$\text{var}\{X\} = \frac{\Delta x^2}{\Delta t} t = Dt = \sigma^2$$

- wariancja rośnie z czasem
- **D to współczynnik dyfuzji** – określa rodzaj oddziaływań cząstka-otoczenie
- przemieszczanie się cząsteczki obserwujemy przez długi czas, zatem suma zmiennych losowych powinna dążyć do rozkładu normalnego, jego szerokość określać będzie zmienna w czasie wariancja.

$$\langle X(t) \rangle = \sqrt{Dt}N(0, 1) \quad \longrightarrow \quad X_i = \sqrt{D\Delta t}N(0, 1)$$

uwaga: zderzenia i przesunięcia to zdarzenia losowe niezależne, dlatego każde nowe położenie możemy potraktować jako punkt startowy, dlatego pod pierwiastkiem jest Δt zamiast czasu całkowitego t

- błądzenie przypadkowe dla ruchów Browna opisuje tzw. **proces Wienera (Gaussowski)**

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \sqrt{D\Delta t}N(0, 1)$$

- równanie dynamiczne z czynnikiem losowym

Symulacja ruchów Browna cząsteczki w 2D (proces Wienera)

inicjalizacja: $x = x_0, y = y_0, D, N, \Delta t$

do $i=1$ to N

$$\Delta x \sim N(0, \sqrt{D\Delta t})$$

$$\Delta y \sim N(0, \sqrt{D\Delta t})$$

$$x = x + \Delta x$$

$$y = y + \Delta y$$

end do

Ruchy Browna → proces Wienera → równanie dyfuzji

- X to zmienna losowa o rozkładzie normalnym więc możemy określić jej fgp: $f(x,t)$

$$X_i \sim N(0, \sqrt{D\Delta t}) \quad \longrightarrow \quad f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{2Dt}}, \quad \sigma = \sqrt{Dt}$$

- skoro jest funkcją dwuargumentową, policzmy jej pochodne cząstkowe i porównajmy je ze sobą

$$(1) \quad \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\frac{f(x, t)}{2t} \left[1 - \frac{x^2}{Dt} \right]$$

$$(2) \quad \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{x}{Dt} f(x, t)$$

$$(3) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = -\frac{f(x, t)}{Dt} \left[1 - \frac{x^2}{Dt} \right]$$

(1) - (3) = **równanie dyfuzji**

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}$$

modele
równoważne

proces Wienera

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \sqrt{D\Delta t} N(0, 1)$$

- równania te są matematycznie równoważne bo opisują ten sam proces stochastyczny – **ruchy Browna=dyfuzja**
- proces Wienera opisuje zmiany zmiennej losowej X w czasie
- równanie dyfuzji określa związek pomiędzy pochodnymi fgp zmiennej losowej X
- **rozkład fgp możemy określić generując wiele ścieżek i uśredniając wyniki dla kolejnych chwil czasowych (histogram)**

Jak możemy wykorzystać proces Wienera w symulacji dyfuzji?

- w symulacji dyfuzji cząstek (stała D określona) np. w układzie ze źródłem i absorbentem
- w symulacji dyfuzji cząstek – ale w celu określenia stałej dyfuzji

aby przekonać się o konieczności wykonywania takich symulacji,
krótko przeanalizujemy przykład z życia wzięty, a dokładniej z elektroniki....

przykład z elektroniki

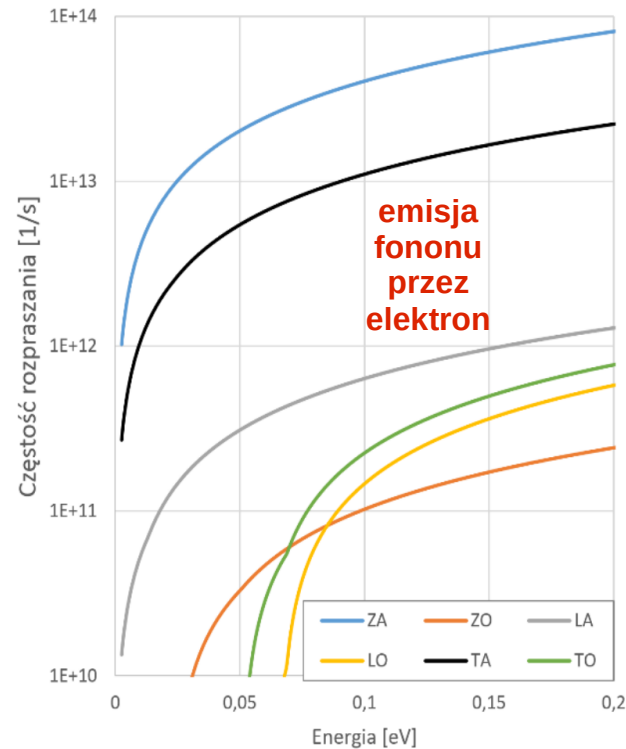
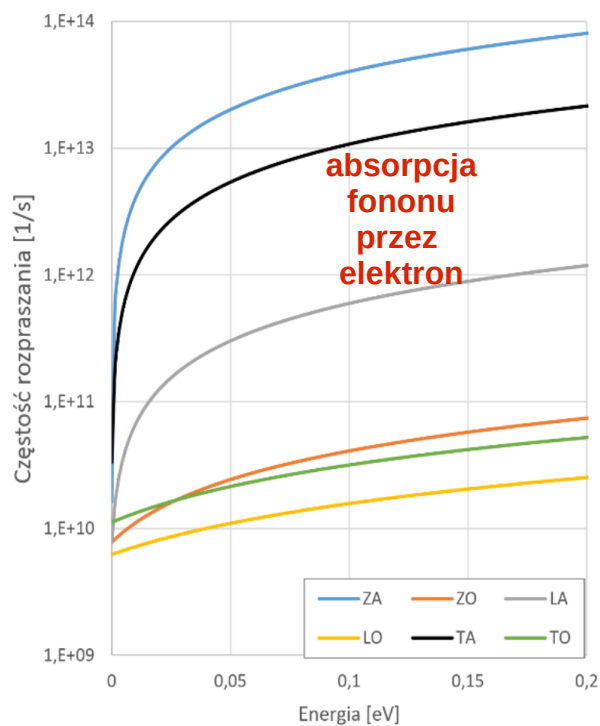
- elektrony w półprzewodnikach rozpraszane są (ruchy Browna) na:
(1) elektronach, (2) na dyslokacjach i wakancjach sieci, (3) na fononach (termicznych drganiach sieci)
- współczynnik dyfuzji zależy od temperatury, gęstości nośników, czystości materiału etc., możemy go zmierzyć lub obliczyć metodą MC
- a po co liczyć D?
współczynnik dyfuzji (**D**) → ruchliwość nośników (**μ**) → własności elektryczne materiałów (te są istotne)
- związek między tymi wielkościami opisuje **relacja Einsteina**:

$$D = \frac{k_B T}{e} \mu$$

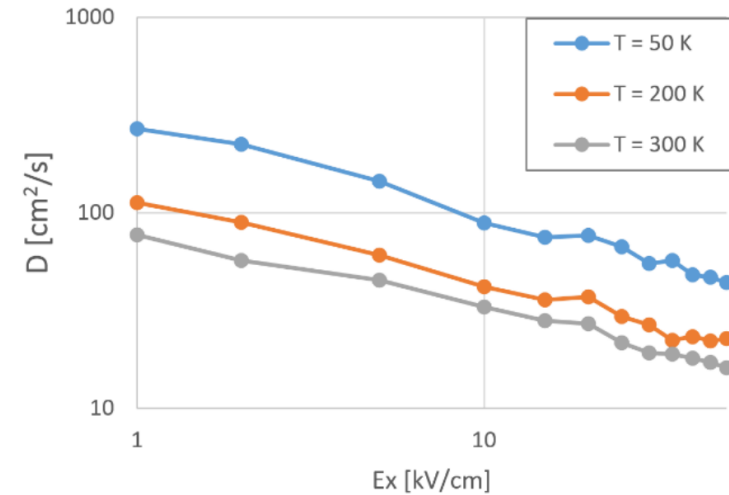
k_B – stała Boltzmannna
 T – temperatura
 e – ładunek elementarny
 μ – ruchliwość nośników ładunku

Wyniki symulacji MC współczynnika dyfuzji z pracy inżynierskiej
Olga Lysko
„Symulacje Monte Carlo transportu elektronowego w siliceniu
z uwzględnieniem efektów rozpraszania na fononach”,
AGH, WFIS, Kraków 2021

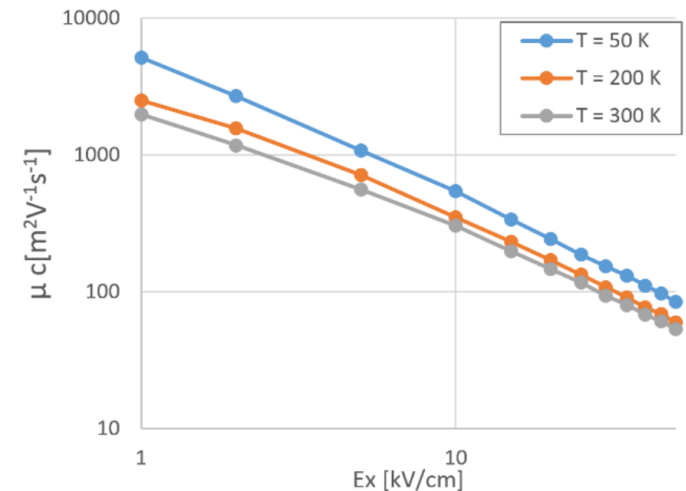
- elektron może absorbować lub emitować fonon (rozpraszanie – **zmiana kierunku i energii**)
- wszystko zależy od energii elektronu i rodzaju fononu (elektrony przyspieszane są w polu elektrycznym)



współczynnik dyfuzji



ruchliwość elektronów



Przykład - wyznaczenie współczynnika dyfuzji (problem odwrotny)

Jak to zrobić?

$$\sigma = \sqrt{Dt}$$

$$\sigma^2 = \text{var} = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = Dt$$

$$D \rightarrow D_{xx} = \frac{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t}$$

$$D_{xy} = \frac{\langle x(t)y(t) \rangle - \langle x(t) \rangle \langle y(t) \rangle}{2t}$$

- D_{xx}, D_{yy} – wsp. dyfuzji dla kierunków x i y
- $D_{xy} > 0$ - wówczas istnieje zależność między kierunkami → **korelacja**

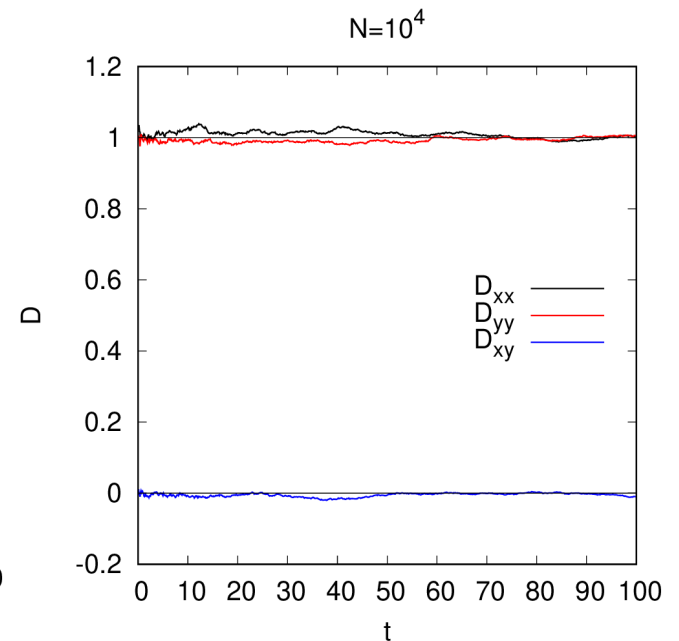
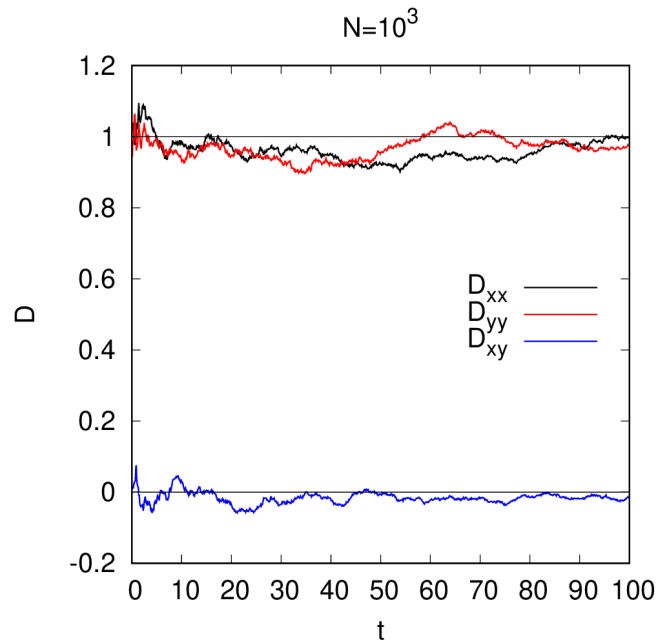
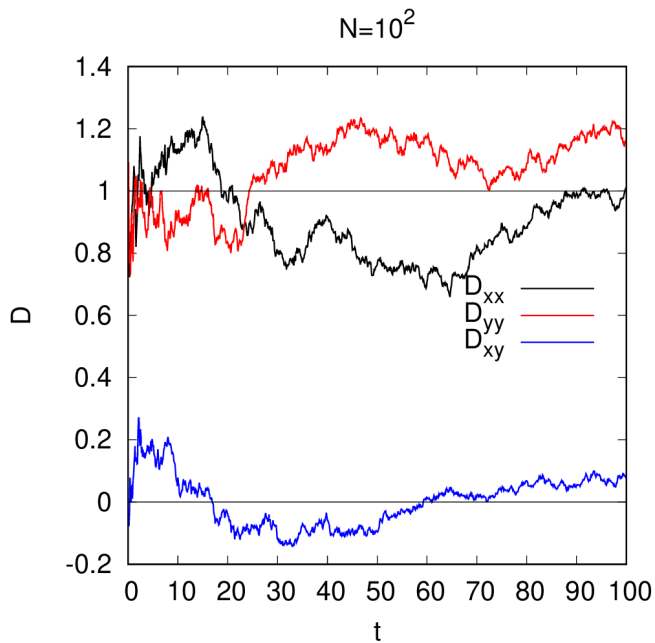
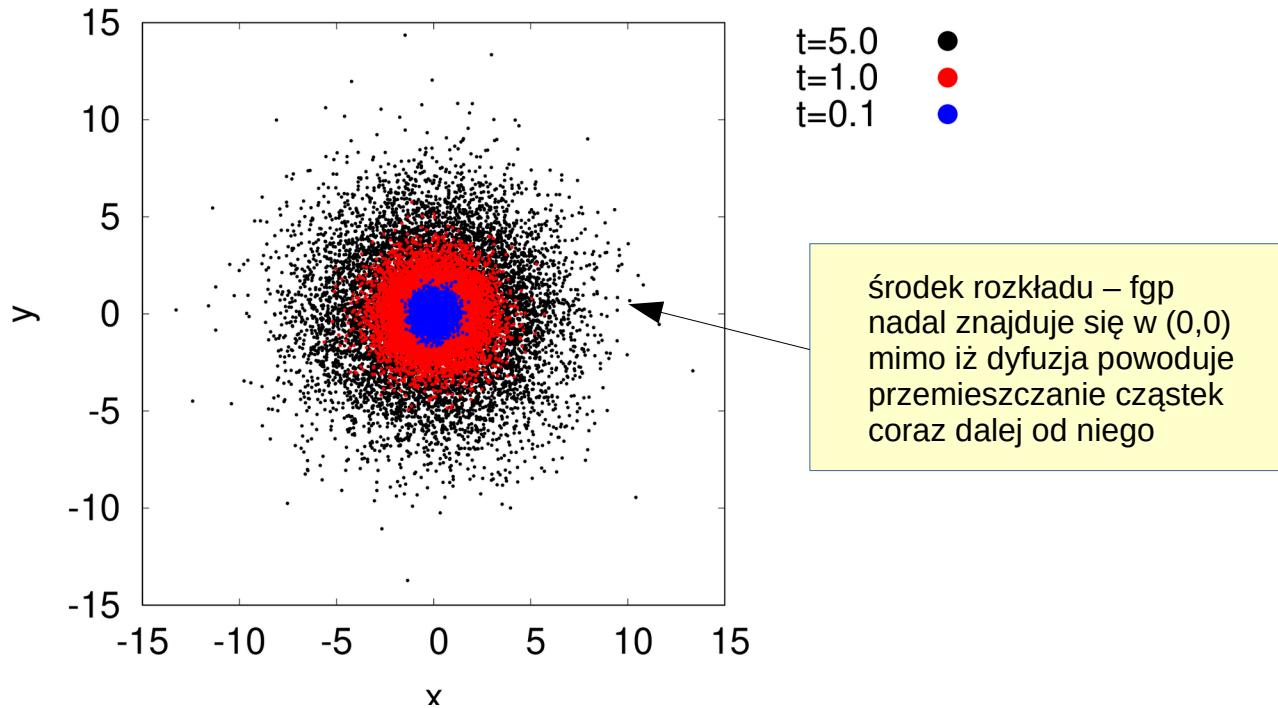
Proces symulujemy w czasie używając N wędrowców

$$\langle x^m(t) \rangle \approx \overline{x^m(t)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^m(t), \quad m = 1, 2$$

- w wybranej chwili czasu t uśredniamy wyniki po całej populacji wędrowców

$$\langle x(t)y(t) \rangle \approx \overline{x(t)y(t)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t)y_i(t)$$

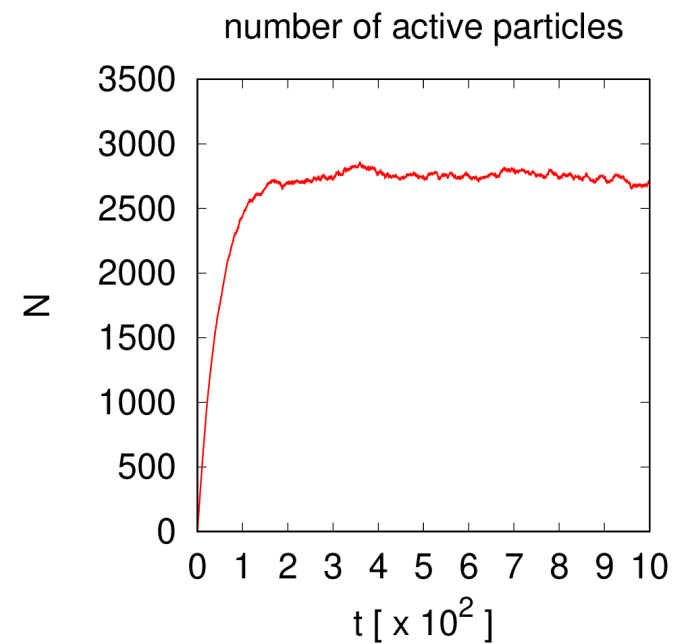
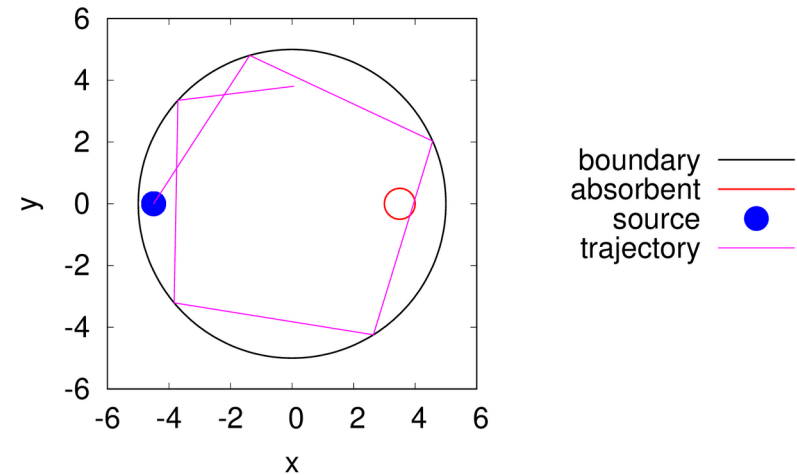
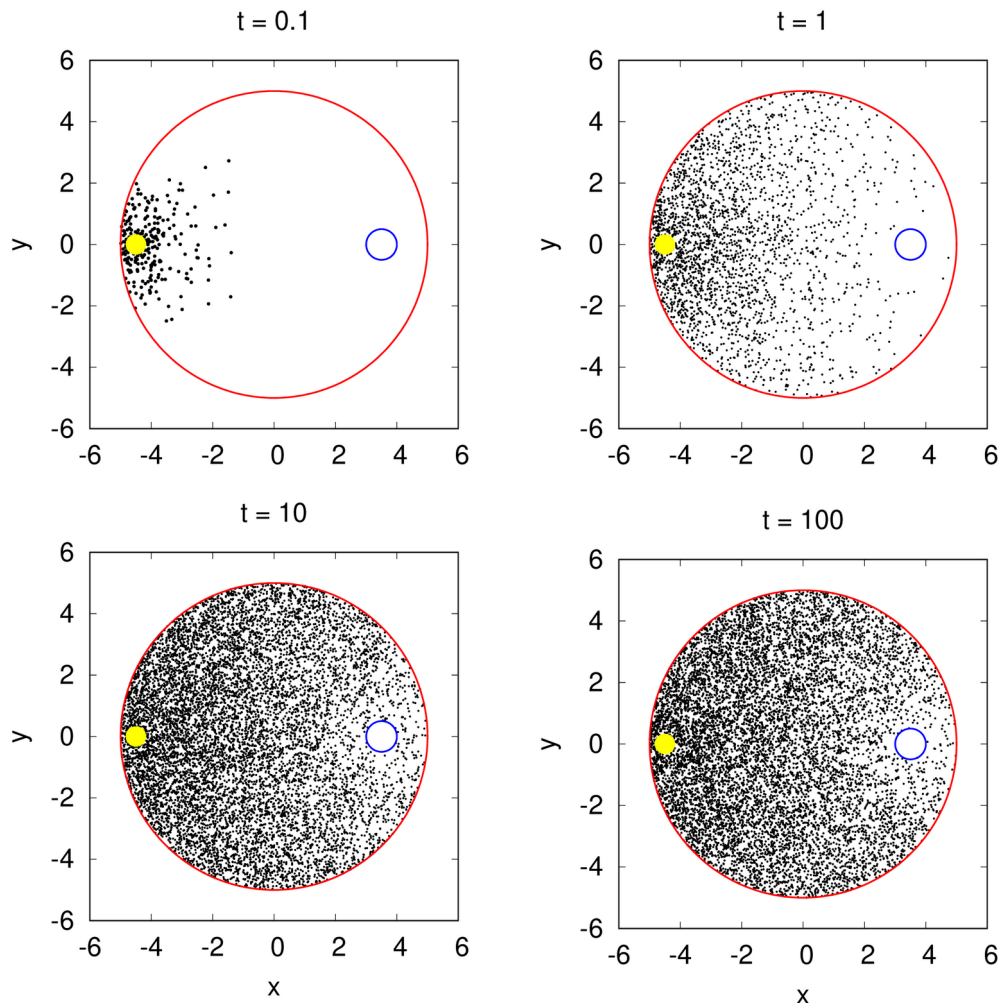
- w chwili $t=0$ wszystkie cząstki znajdują się w punkcie $(0,0)$
- rozkład przestrzenny cząstek w 3 chwilach czasowych nie wykazuje korelacji kierunkowej x-y
- im większa liczba cząstek w symulacji tym mniejsze stają się fluktuacje wyznaczanych wielkości



- $D_{xy}=0$ więc korelacji nie ma, generalnie symulacja MC pozwala określić jej wielkość

Przykład – symulacja dyfuzji w układzie ze źródłem i absorberem

- w układzie znajduje się źródło dostarczające cząstki ze stałą wydajnością, cząstki pochłaniane są w obszarze absorbenta
- jak będzie się zmieniała liczba cząstek w czasie symulacji?
- jaki będzie rozkład przestrzenny?



- $t < 100$ stan nieustalony
- $t > 100$ stan równowagi źródło-absorbent

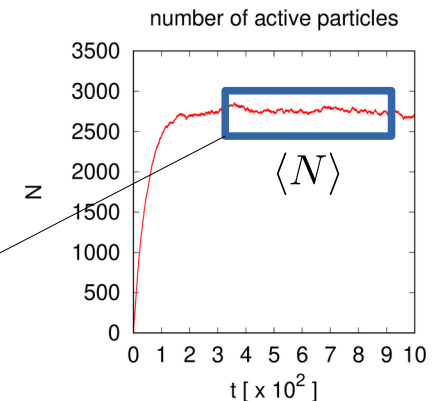
Dynamikę w układzie opisuje relacja pomiędzy źródłem a absorbentem
 - **równanie typu Master**

$$\frac{dN}{dt} = \omega_S - \lambda_A N$$

$$\omega_S = \frac{N_S}{\Delta t} \text{ - nowe czastki}$$

stan równowagi: liczba wprowadzanych cząstek = liczba usuwanych

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = \omega_S - \lambda_A \langle N \rangle = 0 \quad \rightarrow \quad \lambda_A = \frac{\omega_S}{\langle N \rangle}$$



- wydatek źródła ω_S znamy, z symulacji możemy określić stałą czasową absorbenta λ_A
- ta informacja może być przydatna na etapie projektowania geometrii układu (reaktor **chemiczny / biochemiczny / jądrowy**, etc.), bo dynamikę tych reakcji opisują równania różniczkowe o identycznej strukturze – to są **procesy stochastyczne**

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1(t) \quad \text{- izotop matka} \\ \frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1(t) - \lambda_2 N_2(t) \quad \text{- potomek 1} \\ \frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2(t) - \lambda_3 N_3(t) \quad \text{- potomek 2} \end{array} \right.$$

- izotop macierzysty tylko znika (**ubytek=absorpcja**)
- ilość atomów potomka 1 ubywa ze względu na rozpad (**absorpcja**), a przybywa ze względu na izotop macierzysty (**źródło**)
- ta sama sytuacja - **źródło + absorpcja**

Symulacje MC przepływu gazów rozrzedzonych

W gazach definiujemy **średnią drogę swobodną**, która zależy od gęstości i przekroju czynnego cząstki

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}$$

• średnia droga swobodna

n - gęstość gazu

σ - przekrój czynny na zderzenie

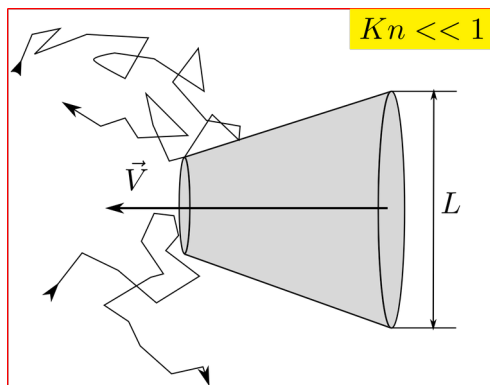
- w praktycznych zastosowaniach interesuje nas oddziaływanie cząsteczek gazu z obiektami o skończonych wymiarach rzędu L , relacja między długością drogi swobodnej a L to **liczba Knudsen**

$$Kn = \frac{\lambda}{L}$$

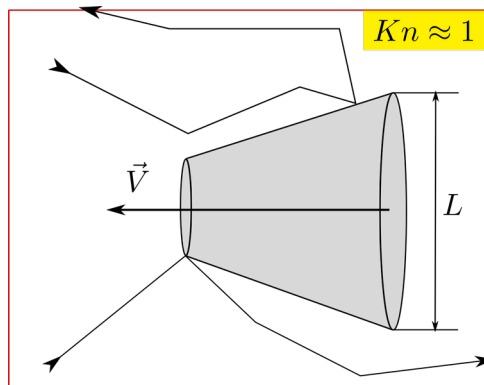
• liczba Knudsen

Liczba Knudsen określa na ile ważnym czynnikiem są zderzenia w gazie w rozważanym problemie

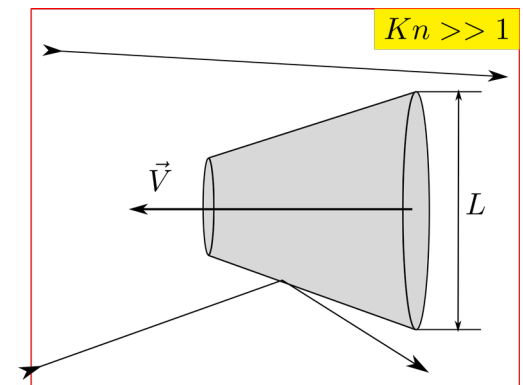
- przykład: wejście wahadłowca / kapsuły w atmosferę Ziemi



Przepływ ciągły
(klasyczna dynamika płynów)
RRCz - numerycznie



zakres pośredni
(opis cząsteczkowy)
dynamika molekularna lub MC

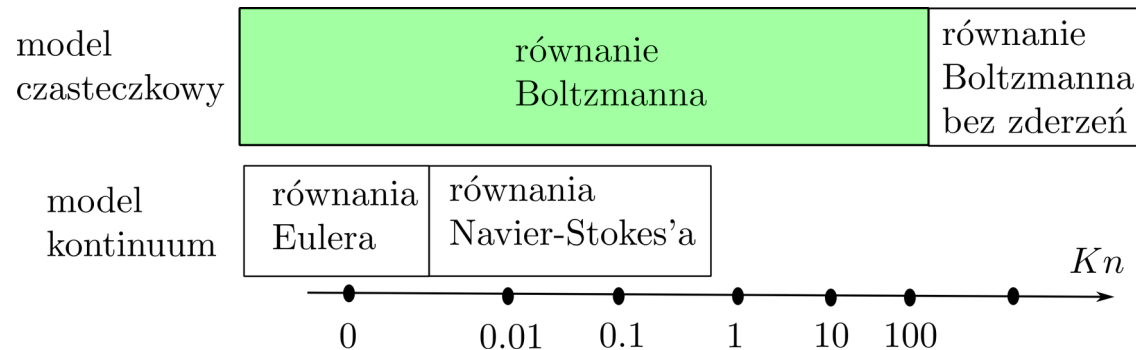


swobodny przepływ bez zderzeń
(opis kinetyczny)

- w modelu mikroskopowym dynamikę fgp płynu (gazy+ciecze) opisuje **równanie transportowe Boltzmann**

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \underbrace{\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f}_{\text{adwekcja}} - \underbrace{\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{v}} f}_{\text{siły}} + \underbrace{\frac{1}{Kn} P(f, f)}_{\text{zderzenia}}, \quad f = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

to równanie rozwiązujemy metodą MC podobnie jak równanie dyfuzji



- modele cząsteczkowe:
- dynamika molekularna
 - Monte Carlo (DSMC)

- model cząsteczkowy stosuje się, gdy $Kn > 0.1$, poniżej tej liczby stosowanie modeli cząsteczkowych nie ma sensu ze względu na ich zbyt małą wydajność
- model cząsteczkowy zazwyczaj stosuje się dla **gazów rozrzedzonych**, które określa **parametr gęstości**

$$\varepsilon = n d^3 \ll 1$$

n - gęstość gazu [liczba cząsteczek/objętość]
 d - średnica cząsteczek gazu
 ε - określa objętość zajętą przez cząsteczki

powietrze w atmosferze: $\varepsilon = 0.0014$

- atmosfera jest gazem rzadkim**

Metoda DSMC (Bird, lata 60 XX wieku) – Direct Simulation Monte Carlo

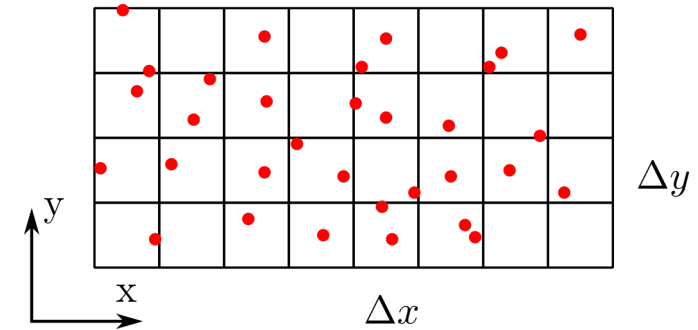
- w dowolnej chwili czasowej określone są położenia i prędkości cząstek

$$\vec{D} = [\vec{r}_1(t), v_1(t), \vec{r}_2(t), v_2(t), \dots, \vec{r}_N(t), v_1(t)]$$

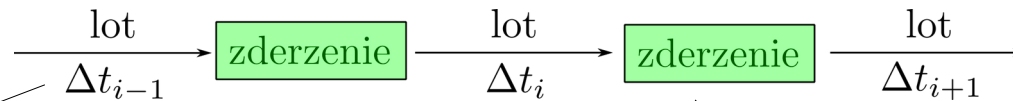
- przedział czasu w którym wykonujemy ewolucję układu dzielimy na dyskretne chwile czasowe,

$$t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2 \rightarrow \dots \rightarrow t_n$$

$$\vec{D}_0 \rightarrow \vec{D}_1 \rightarrow \vec{D}_2 \rightarrow \dots \rightarrow \vec{D}_n$$



gaz jest rzadki – pomiędzy zderzeniami cząstki nie oddziałują ze sobą

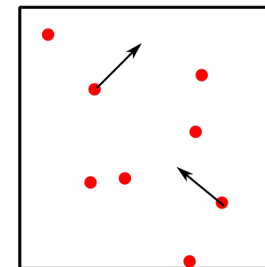


- faza lotu** – rozwiązujemy równania ruchu metodą RK4

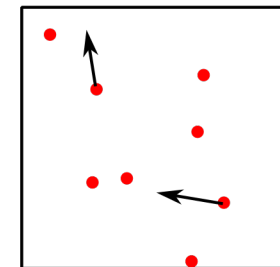
$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i^n}{dt^2} = \vec{F}_i^n, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

- faza zderzeniowa** – rozpraszamy losowo wybrane pary cząstek w każdej komórce w układzie CM

przed zderzeniem



po zderzeniu



- procedura zderzenia dwóch cząstek w modelu HS (HS – hard sphere)**

zderzenie rozważamy w układzie środka masy obu atomów,
pęd środka masy musi być zachowany, natomiast kierunki prędkości względnych po rozproszeniu podlegają randomizacji

$$\text{ZZE} \quad \frac{m\vec{v}_1^2}{2} + \frac{m\vec{v}_2^2}{2} = \frac{m\vec{v}'_1{}^2}{2} + \frac{m\vec{v}'_2{}^2}{2}$$

$$\text{ZZP} \quad m\vec{v}_1 + m\vec{v}_2 = m\vec{v}'_1 + m\vec{v}'_2$$

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 + [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}] \cdot \vec{n}$$

$$\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 - [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}] \cdot \vec{n}$$

wystarczy tylko wylosować kierunek wektora \mathbf{n}

$$n_x = \cos \varphi \sin \theta$$

$$n_y = \sin \varphi \sin \theta$$

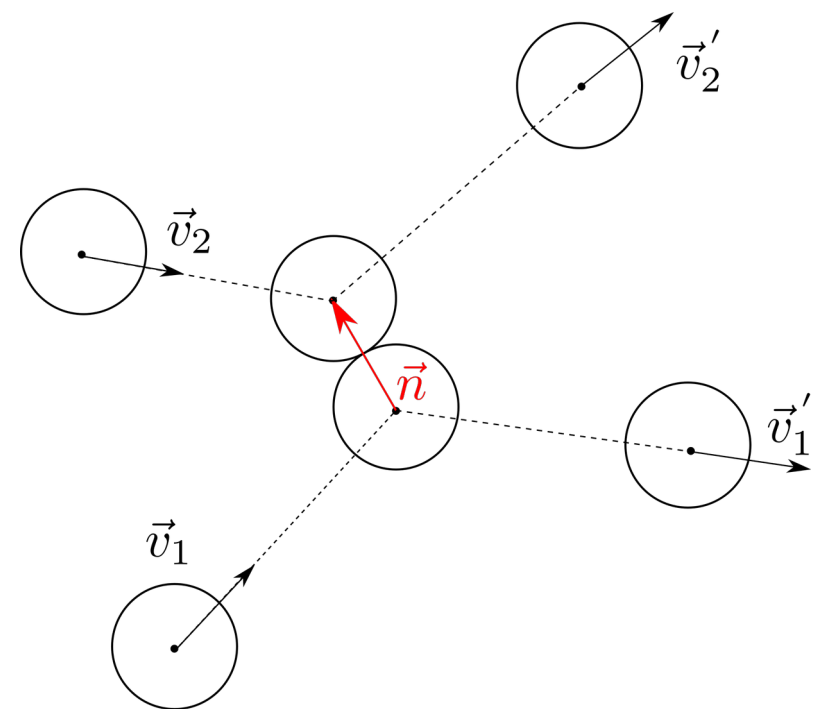
$$n_z = \cos \theta$$

$$\cos \theta = 1 - 2U_1, \quad U_1 \sim U(0, 1)$$

$$\sin \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \theta}$$

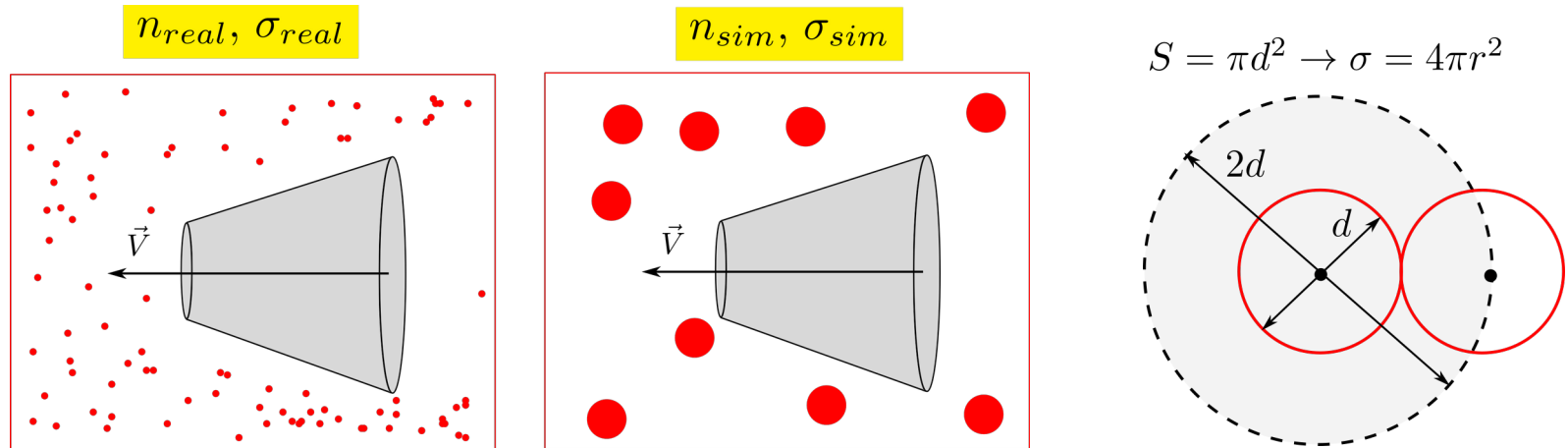
$$\varphi = 2\pi U_2, \quad U_2 \sim U(0, 1)$$

zderzenie w układzie środka masy



- skalowanie przekroju czynnego w DSMC – aby wynik odpowiadał rzeczywistości

w DSMC zakładamy, że jedna „**cząstka obliczeniowa gazu**” reprezentuje N_p rzeczywistych cząstek i w związku z tym musimy przeskalować (powiększyć N_p razy) przekrój czynny na zderzenia



$$\sigma_{sim} = \sigma_{real} \frac{n_{real}}{n_{sim}} = W \sigma_{real}$$

Przykład. Bird „Direct simulation...” strona 223 (11.2 collision test program)

jedna cząstka obliczeniowa reprezentuje 10^{17} cząsteczek gazu !!!

$$V = 1m^3$$

$$n_{real} = 10^{20} m^{-3}$$

$$n_{sim} = 10^3 m^{-3}$$

$$W = \frac{10^{20}}{10^3} = 10^{17}$$

- **warunki brzegowe**

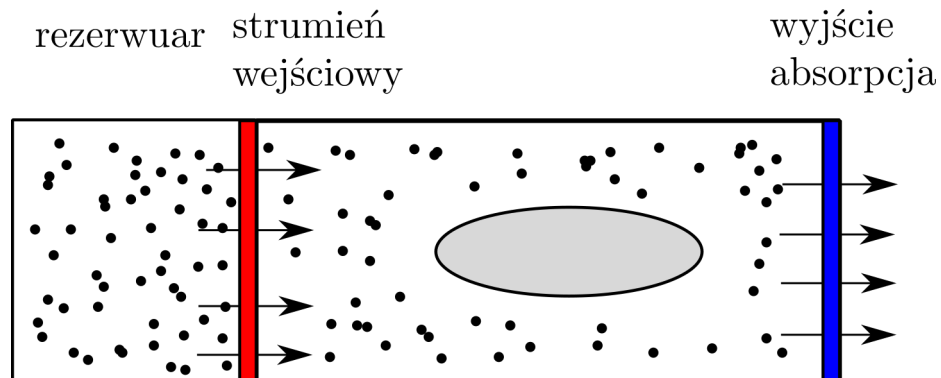
warunki odbiciowe (cząsteczki nie mogą przenikać przez brzeg) – strumień ciepła na brzegu znika:

- zwykłe odbicie – kąt odbicia taki sam jak kąt padania,
- odbicie dyfuzyjne – cząstka zostaje odbita ale jej wektor prędkości jest losowany z rozkładu Maxwella-Boltzmanna

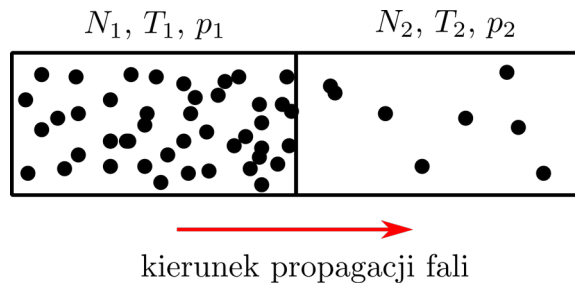
warunki częściowo lub całkowicie absorpcyjne

- strumień wyjściowy to ucieczka cząstek z układu – cząstki padające na brzeg są absorbowane (usuwane)
- strumień wejściowy to cząstki, które wchodzą do układu w strudze o prędkości V_{in} , cząstki padające na brzeg są absorbowane, natomiast z rezerwuaru znajdującego się za brzegiem przemieszczają się do układu cząstki o przesuniętym rozkładzie **Maxwella-Boltzmanna**

$$f(v)d^3v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(\vec{v} - \vec{v}_{in})^2}{2kT}\right] d^3v$$



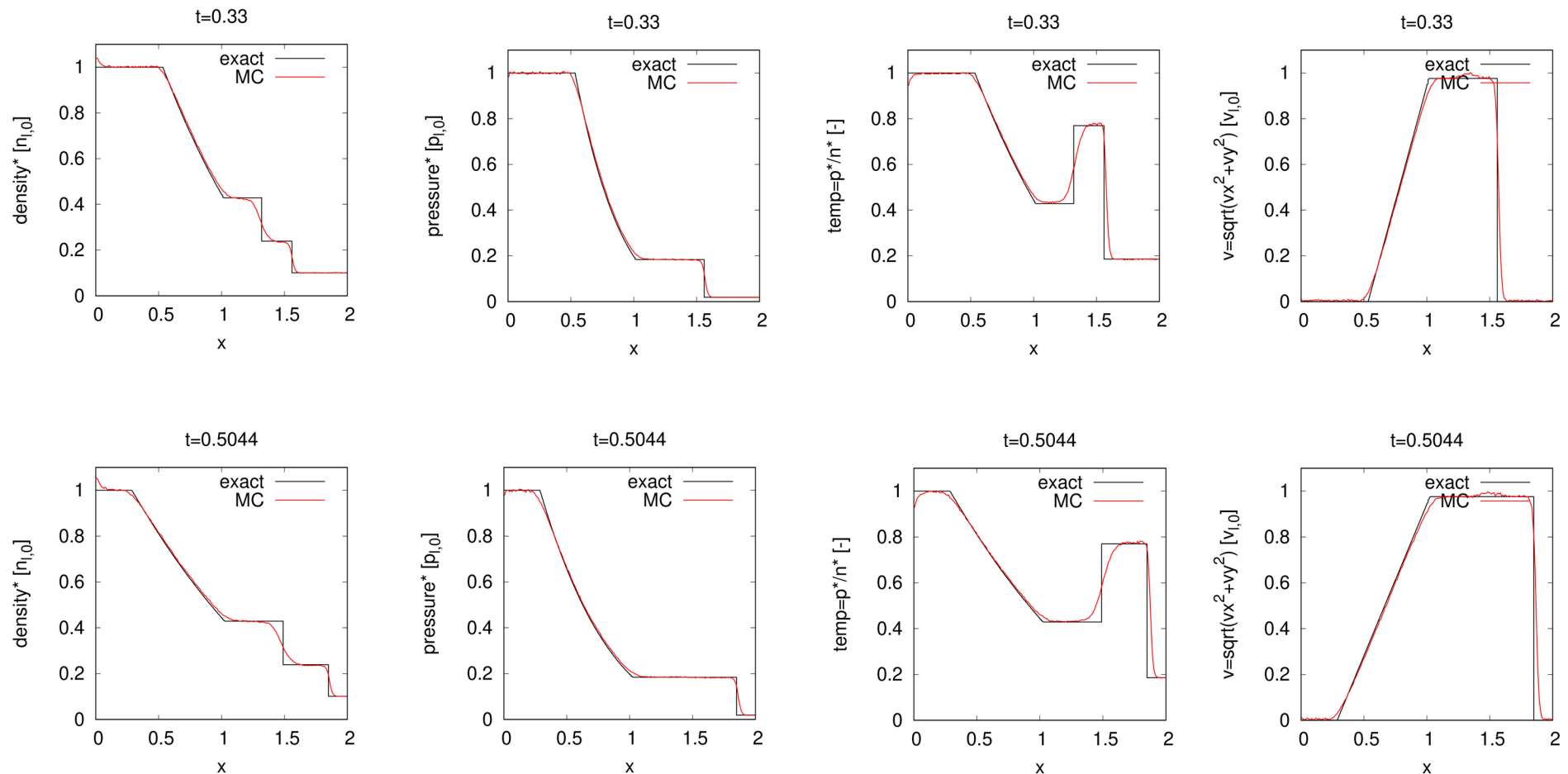
Przykład – propagacja fali termicznej w układzie 2D (test Soda, problem Riemanna)



- rozkład Maxwella w obu podukładach

$$N_1 = 2 \cdot 10^7, \quad T_1 = 10^4$$

$$N_2 = 2 \cdot 10^6, \quad T_2 = 300$$



- wielkości oznaczone "*" oznaczają wartości znormalizowane do ich wartości początkowych
- wyniki MC są zbliżone do dokładnych, drobne różnice wynikają ze zbyt małej liczby cząstek użytych w symulacji

animacje przestrzennych rozkładów

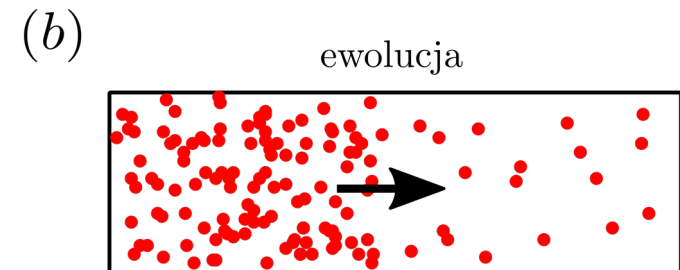
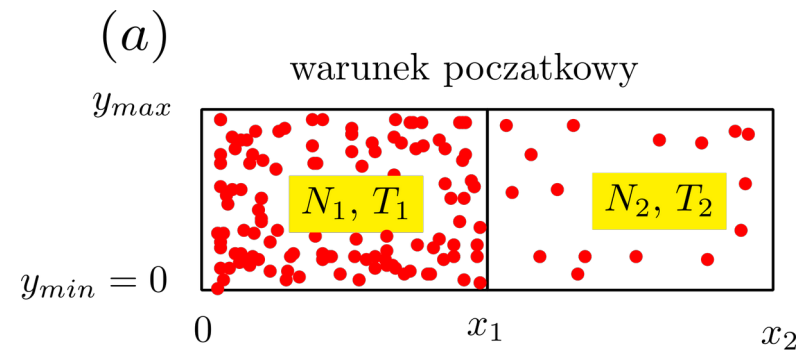
- ciśnienia
- temperatury
- gęstości
- prędkości
- strumienia cząstek

fali uderzeniowej propagującej się w obszarze prostokątnym

liczba cząstek: 22 miliony
 czas symulacji: ~20-30 h (PC i9-10200X – 12 rdzeni)

pliki:

p1_density.mp4
 p1_pressure.mp4
 p1_temp.mp4
 p1_velocity.mp4
 p1_jx.mp4



$$N_1 = 2 \cdot 10^7, \quad T_1 = 1500$$

$$N_2 = 2 \cdot 10^6, \quad T_2 = 300$$

w obu częściach rozkład prędkości
 Maxwella-Boltzmann

Symulacja MC cieczy → układ NPT → model MB2D

czym różnią się ciecz i gaz?

- w gazie (rozrzedzonym) cząstki oddziałują tylko w chwili zderzenia, **kierunek i wartość prędkości zmieniają się natychmiastowo**
- w cieczy, gęstość jest kilkaset razy większa niż w gazie, dlatego cząsteczki oddziałują cały czas z sąsiadami, **w sposób ciągły zmieniają swoją prędkość**

model NPT

- aby uwzględnić zmiany prędkości, musielibyśmy rozwiązywać na bieżąco równania ruchu uwzględniając oddziaływania z najbliższymi sąsiadami
- to jest zadanie **metody dynamiki molekularnej** (metoda wolniejsza od MC)
- fizyka statystyczna pozwala nam uniknąć ciągłego wyznaczania prędkości
- symulacje MC prowadzimy w modelu NPT

ustalone są wartości parametrów N, P, T czyli

N – stała liczba cząstek w układzie

P – stałe ciśnienie w układzie

T – stała temperatura w układzie

Zamiast energii całkowitej, posługujemy się pojęciem **entalpii**

$$H = K + U + PV$$

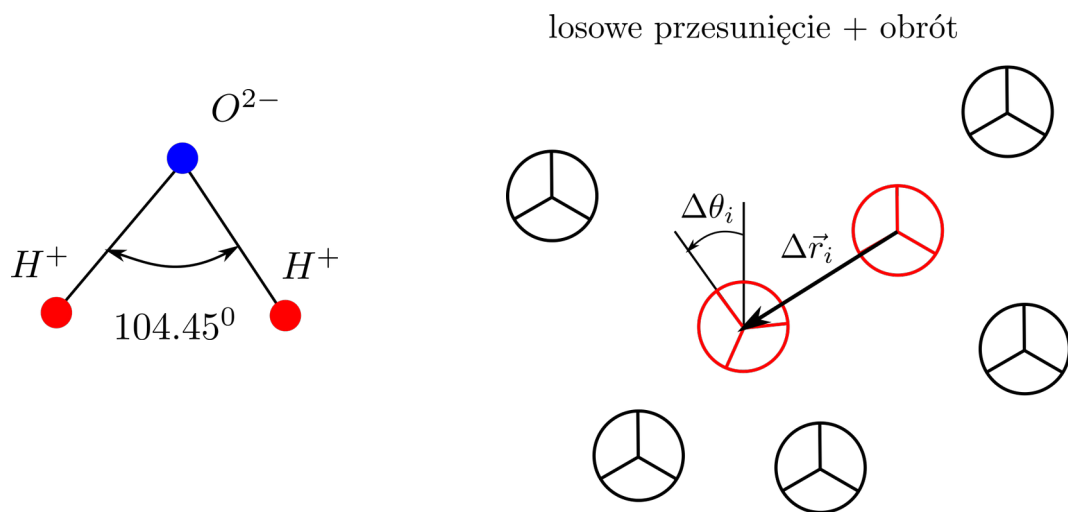
K=const – całkowita energia kinetyczna stała bo T=const

U – całkowita energia oddziaływania (**zmienna**)

V - objętość układu (**zmienna**)

model MB2D wody

- metoda MC jest metodą klasyczną więc aby opisać poprawnie oddziaływania między cząsteczkami (to są obiekty kwantowe) musimy dysponować odpowiednim modelem oddziaływań
- model MB2D dobrze opisuje **izotropowe** oddziaływanie molekularne (potencjał Lennarda-Jonesa) oraz wpływ wiązań wodorowych, które ma charakter kierunkowy (**anizotropowy**)



$$U = U_{LJ}^{tot} + U_{HB}^{tot}$$

$$U_{LJ}^{tot} = \sum_i \sum_{j>i} U_{LJ}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

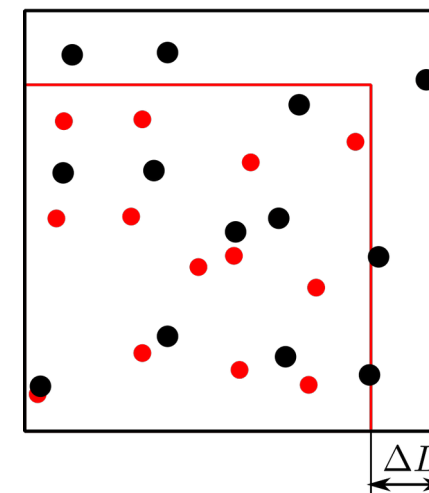
- zależy tylko od odległości między cząstkami

$$U_{HB}^{tot} = \sum_i \sum_{j>i} U_{HB}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \theta_i, \theta_j)$$

- zależy od odległości i wzajemnej orientacji

$$L_{old} = L$$

$$L_{new} = L + \Delta L$$



- dopuszczamy możliwość zmiany objętości układu jeśli jest to energetycznie korzystne
- zmiana objętości**
 - fluktuacje PV (P=const)
 - fluktuacje U (bo zmienia odległości)

- losowe zmiany położenia cząstek – fluktuacje energii oddziaływania**

Algorytm **NPT-MC** bazuje na **algorytmie Metropolis**

- dokonyjemy próby zmiany położenia i kąta każdej z cząstek z prawdopodobieństwem

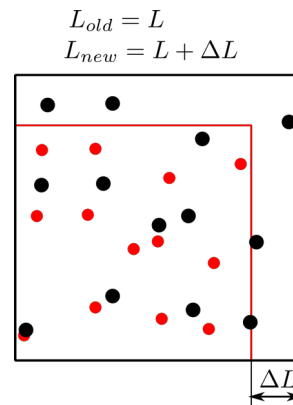
$$p_{acc}^{(i)} = \min \left\{ \exp \left(-\frac{U_i^{new} - U_i^{old}}{k_B T} \right), 1 \right\} \quad \text{energia i-tej cząstki}$$

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{LJ}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + U_{HB}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \theta_i, \theta_j)$$

- badamy zmianę energii i-tej cząstki i na tej podstawie określamy p_{acc}
- prawdopodobieństwo zależy od T , im wyższa tym częściej akceptujemy rozwiązania o wyższej energii (duże fluktuacje)
- w każdej iteracji dokonujemy próby zmiany objętości układu

$$p_{acc}^{(V)} = \min \left\{ \exp \left(-\frac{\Delta H}{k_B T} \right), 1 \right\} \quad \Delta H = U^{new} + PV^{new} - U^{old} + PV^{old}$$

- zmiana objętości powoduje także zmianę wielkości oddziaływań



Co wyznaczamy w symulacji MC? - wielkości które możemy zmierzyć w eksperymencie

- ciepło właściwe na jedną czasteczkę (wielkość niezależna od liczby cząstek)

$$C_p = \frac{\langle \Delta H^2 \rangle}{Nk_B T^2} = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{Nk_B T^2} = \frac{\langle (U + PV)^2 \rangle - \langle U + PV \rangle^2}{Nk_B T^2}$$

- współczynnik rozszerzalności termicznej

$$\alpha = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{k_B T^2 \langle V \rangle} = \frac{\langle VU \rangle - \langle V \rangle \langle U \rangle + P(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2)}{k_B T^2 \langle V \rangle}$$

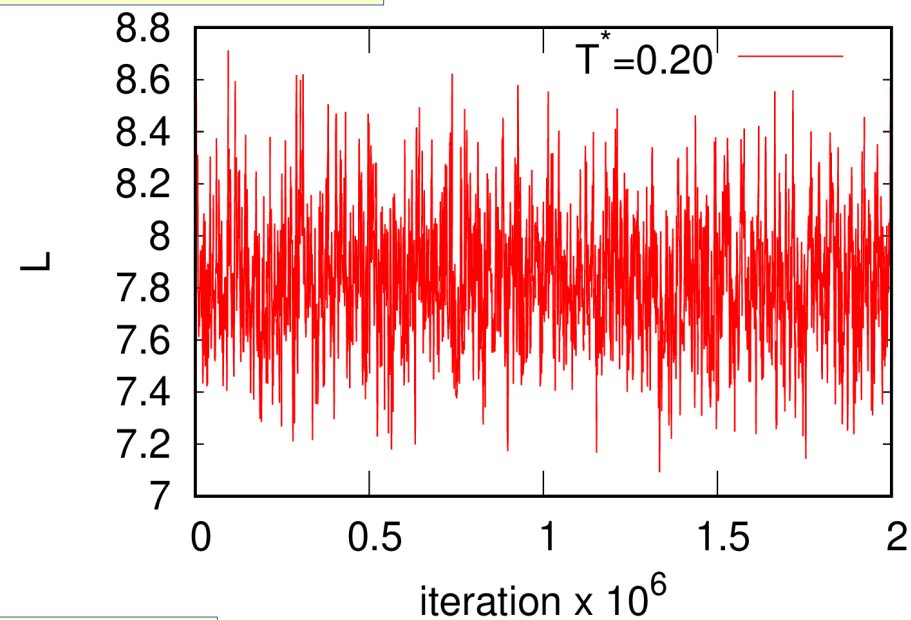
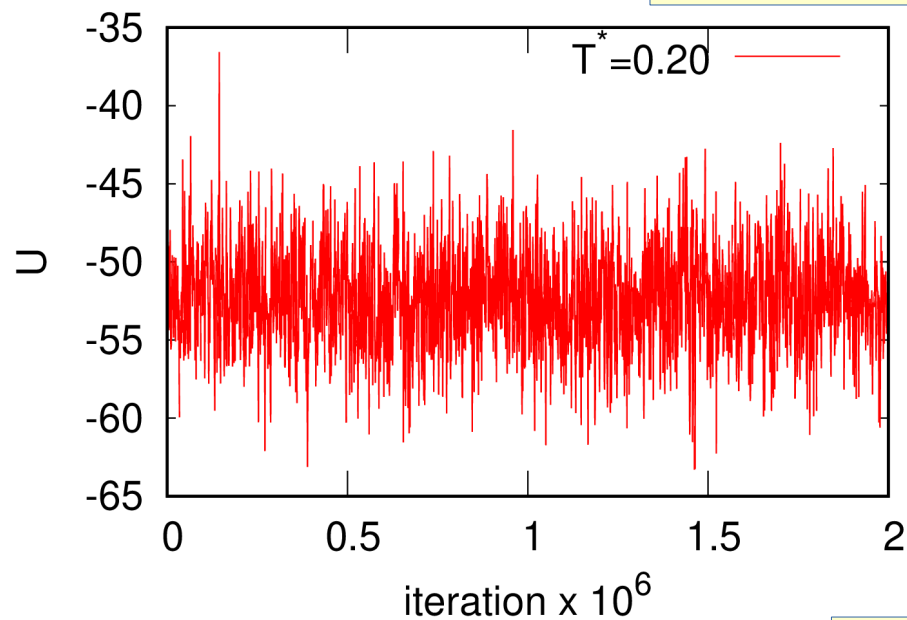
- współczynnik ściśliwości (kompresji)

$$\beta = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle T}$$

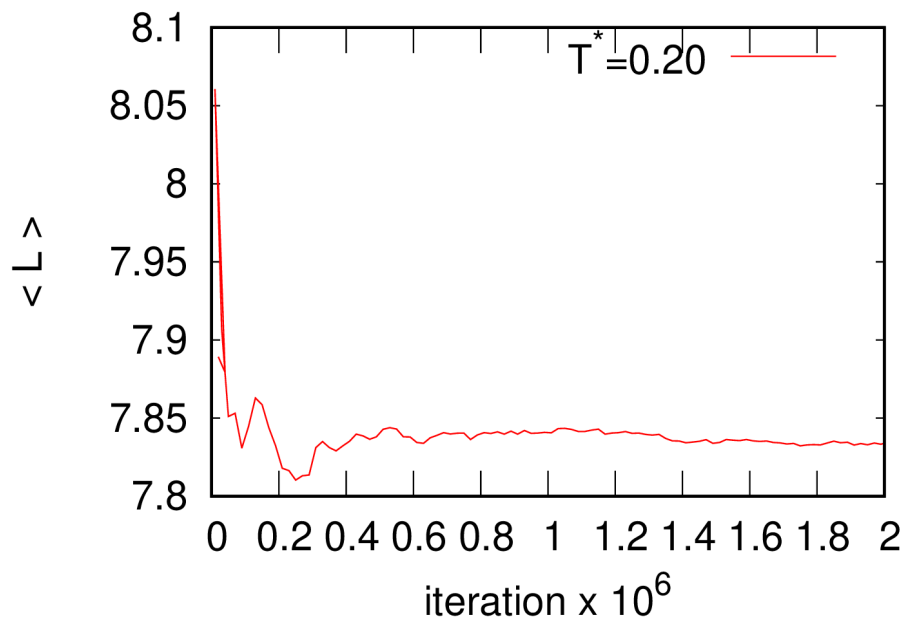
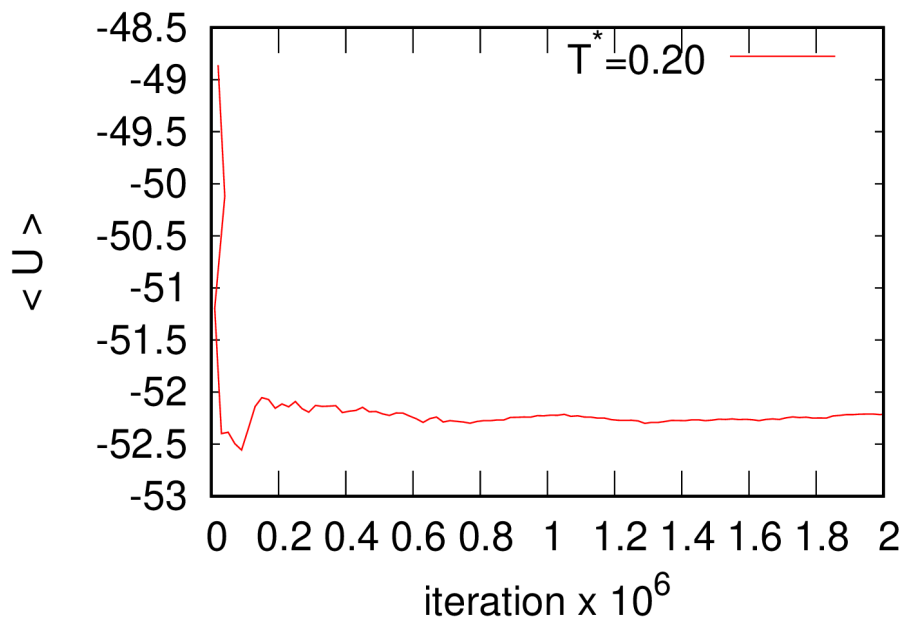
- **wszystkie interesujące wielkości fizyczne liczymy wykorzystując wariancję**
- **fluktuacje są wynikiem statystycznego charakteru oddziaływań (MC tylko je odtwarza)**

Parametry symulacji: $N=60$, $P^*=0.19$, periodyczne WB

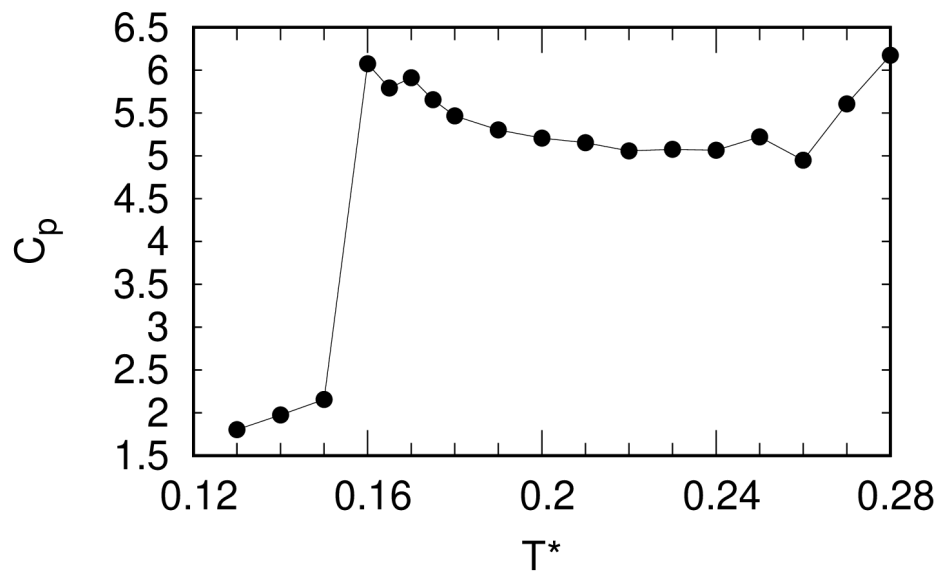
fluktuacje oddziaływania i rozmiaru układu



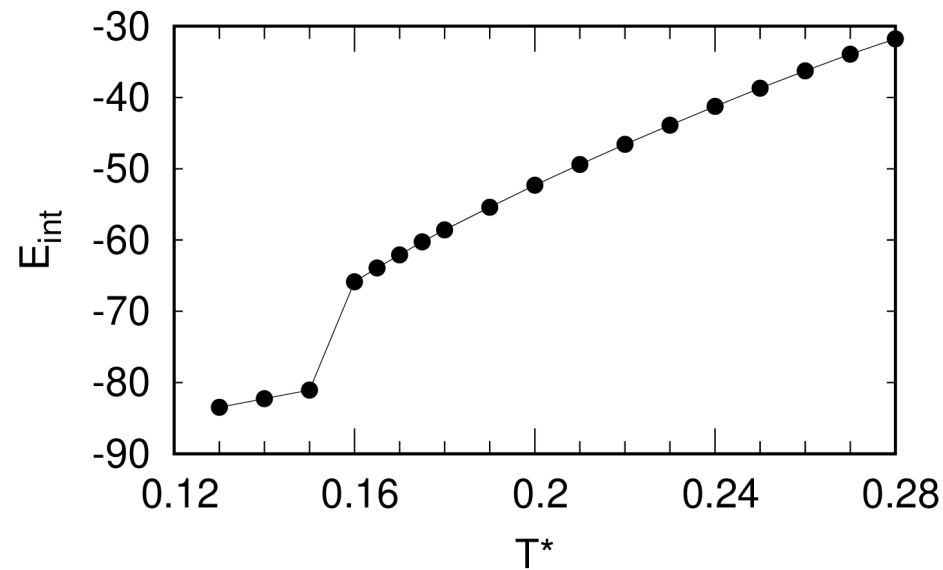
wartości uśrednione



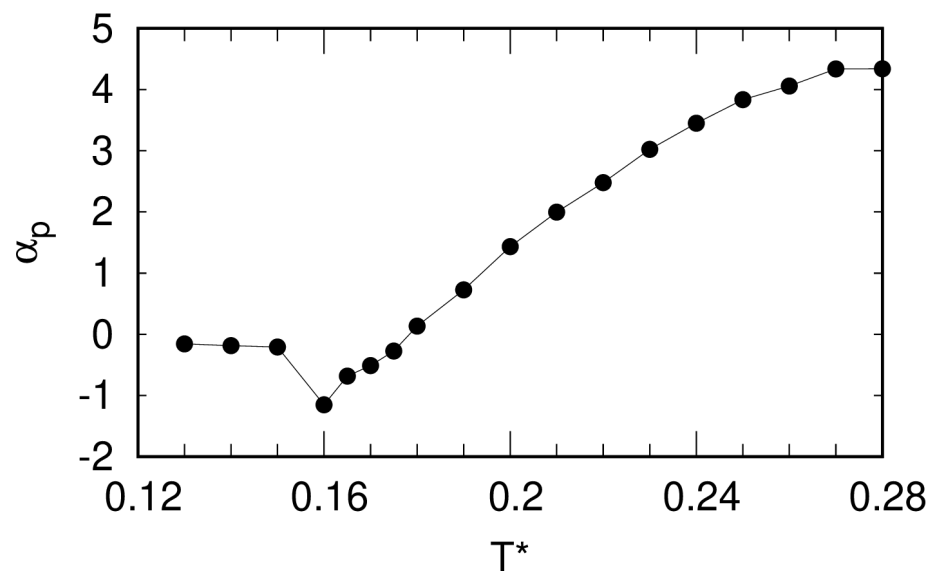
N=60, heat capacity



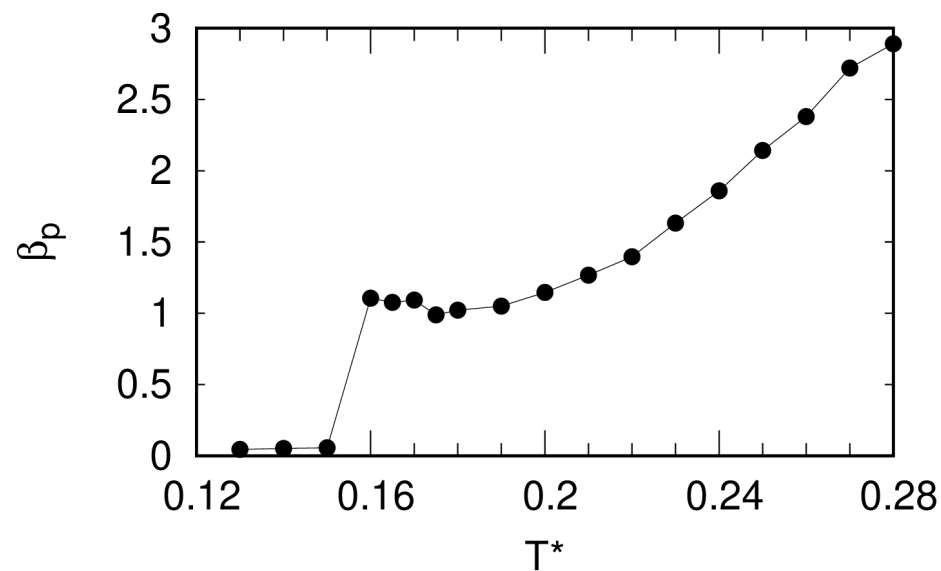
N=60, total interaction energy



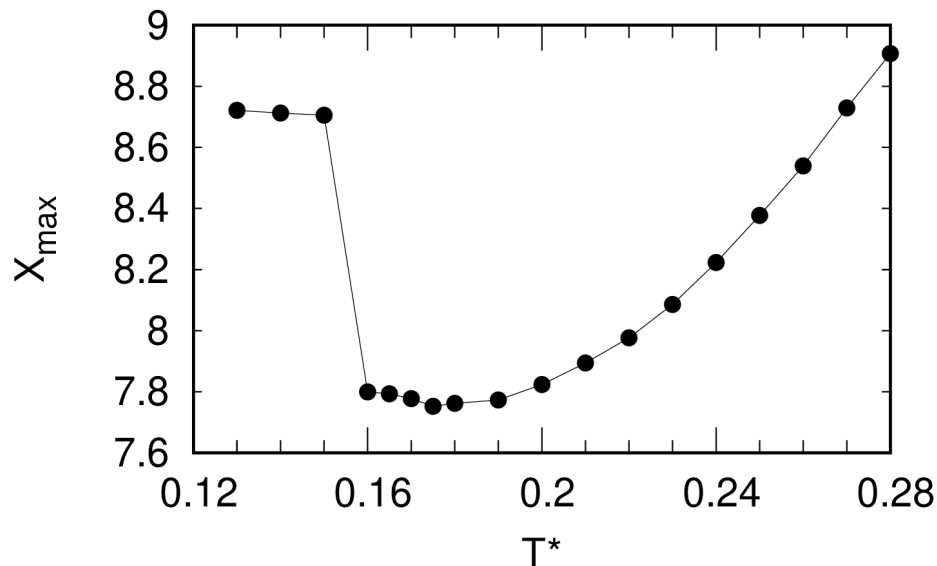
N=60, thermal expansion coefficient



N=60, isothermal compressibility

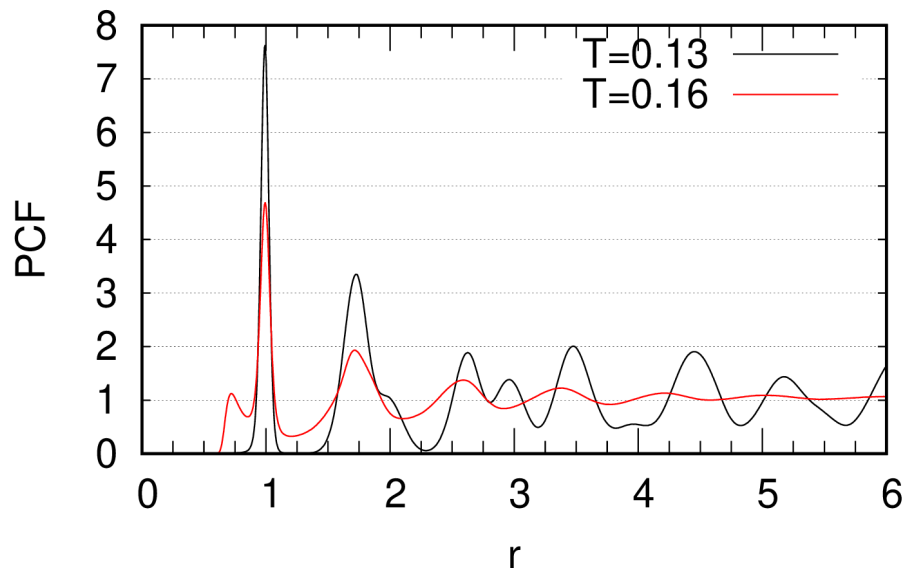


N=60, box size



- w niskiej temperaturze ($T < 0.16$) woda zamarza
- w stanie zamrozoym zwiększają się odległości między cząstkami – rozmiar układu zwiększają się
- zmiana T w stanie zamrozoym w niewielkim stopniu wpływa na zmianę rozmiarów układu

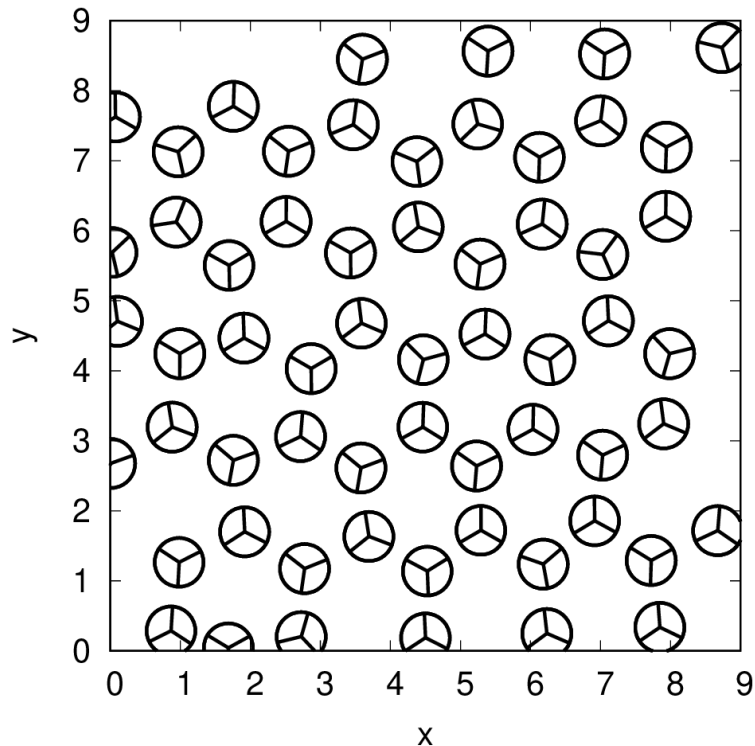
pair correlation function: ICE + WATER



Struktura przestrzenna wody i lodu – pair correlation function

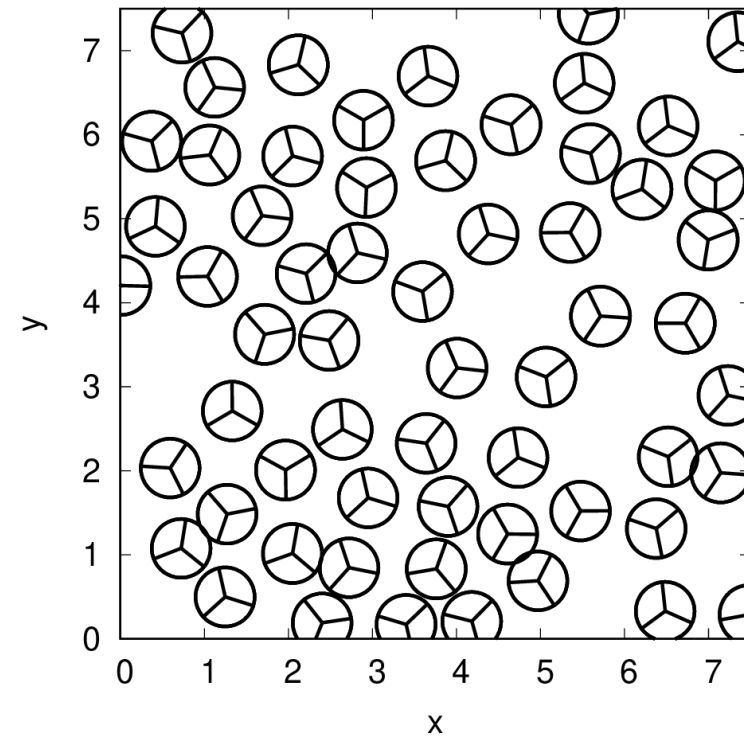
- w stanie ciekłym ($T=0.16$), pierwszy (niski) pik to efekt oddziaływania Lennarda-Jonesa ($r = 0.7$)
- drugi pik (wysoki) powstaje w wyniku oddziaływań kierunkowych ($r = 1.0$)
- w stanie zamrozoym ($T=0.13$) cząstki oddalają się od siebie a pierwszy pik znika – dominuje oddziaływanie wiązań kierunkowych

LÓD

N=60, $T^*=0.13$, $P^*=0.19$ 

- struktura zbliżona do heksagonalnej, cząstka ma 3 najbliższych sąsiadów
- średnia odległość między najbliższymi sąsiadami $r=r_{HB}=1$
- sieć powstaje w wyniku utworzenia wiązań wodorowych między cząstkami

WODA

N=60, $T^*=0.20$, $P^*=0.19$ 

- brak wyraźnego uporządkowania
- odległości między cząstkami zmieniają się w dużym zakresie
- orientacja sąsiednich cząstek dość przypadkowa
- powyższe własności są skutkiem wysokiej temperatury co w MC przekład się na duże prawdopodobieństwo zaakceptowania konfiguracji o dużej energii

Literatura

- D. S. Lemons „An introduction to stochastic processes in physics”
- F. Petruccione, P. Biechele, „Stochastic methods for physics using Java: an introduction”
- Ed. V. Chan, „Theory and applications of MC simulations”, free online
- W. Krauth – „Statistical Mechanics: Algorithms and Computations”
- M. Hjorth-Jensen – „Computational Physics”

- T. Urbic – „Modelling water with simple Mercedes-Benz models”, (<https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1502430>)

- G.A. Bird, „Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows”, Oxford University Press
- F. Alexander, A. Garcia, „The direct simulation Monte Carlo method”, *Computers in Physics* 11, (1997) 588
- P. Prasanth, J. Kakkassery, „Molecular models for simulation of rarefied gas flows using DSMC method”, *Fluid Dynamics Research* 40, (2008) 233-252
- I. Sagert, W. Bauer, D. Colbry, J. Howell, R. Pickett, A. Staber, T. Strother, „Hydrodynamic shock wave studies within a kinetic Monte Carlo approach”, *Journal of Computational Physics* 266, (2014) 191-213
- M. Wang, Z. Li, „Simulations for gas flows in microgeometries using the DSMC method”, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 25, (2004) 975-985
- A. Sharma, L. Long, „Numerical simulation of the blast impact problem using the DSMC method”, *Journal of Computational Physics* 200, (2004) 211-237