Лекция № 12. Координаттың квадраттық орташа ауытқуы. Динамикалық айнымалылардың автокорреляциялық функцияларын есептеу.

МД әдісі, 4.2. бөлімде айтылып өткендей, кеңістіктегі N бөлшектің кез-келген уақыт мезетіндегі координаталары мен жылдамдықтарын есептейді, яғни классикалық механиканың негізгі есебі шешіледі. Осымен молекулалық динамика әдісінің «миссиясы» аяқталады және осыдан кейін бөлшектің координаталары мен жылдамдықтарынан тәуелді жүйенің динамикалық сипаттамаларын есептеуді бастауға болады.

Нысаналы i бөлшектің қозғалыс траекториясын тексереміз. Қандай-да бір кез-келген t_1 уақыт мезетіндегі оның координатасы $\vec{r}_i(t_1)$, ал t_2 уақыт мезетінде - $\vec{r}_i(t_2)$. Онда i- ші нысаналы бөлшектің $t_2 - t_1$ уақытындағы ығысуы $\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)$-ге тең. Статистикалық жүйенің бөлшектерінің $t_2 - t_1$ уақытында тепе-теңдік күйдегі орташа ығысуы жүйенің барлық бөлшектерінің орташасы ретінде және ұзақтығы $t_2 - t_1$ болатын уақыт интервалы бойынша анықталады.

$$\vec{r}(t_2 - t_1) = \frac{1}{N}\left(\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)\right) = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)\right)\right\rangle \tag{29}$$

Әр бөлшек жүйенің басқа бөлшектерімен өзара әсерлесетіндіктен және жылдамдықтың бағыты кездейсоқ өзгеретіндіктен, бөлшектің орташа ығысуы нөлге тең. Осындай жағдайда квадраттық орташа ығысу шамасын $|R(t)|^2$

$$|R(t)|^2 = \left\langle \left|\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)\right|^2 \right\rangle \tag{30}$$

қолданылады.

Молекулалық динамика әдісі N бөлшектің координаттары мен жылдамдықтарын уақыттың кез келген мезетінде фазалық кеңістікте есептеуге мүмкіндік береді, демек классикалық механиканың негізгі есебі шешіледі. Сонымен молекулалық динамика әдісінің мақсаты аяқталады да жүйенің жылдамдықтар мен координаттарға тәуелді динамикалық сипаттамаларын есептей беруге болады. Сондай сипаттамалардың ең маңыздысы кездейсоқ динамикалық айнымалылардың автокорреляциялық функциясы (АФ болып табылады. Біріншіден АФ-ның анықтамасын беріп, оның кейбір қасиеттеріне тоқталайық.

Кездейсоқ айнымалының автокорреляциялық функциясы келесі жолмен анықталады:

$$G(S) = < X(t)X(t+S) >, \tag{31}$$

Мұндағы $\langle \cdots \rangle$ дегеніміз тепе-тең ансамбль бойынша орташа шаманы білдіреді. Айта кетер нәрсе, кездейсоқ айнымалы деп біз $\langle X \rangle = 0$ болатындай шаманы ұйғарамыз. Осылайша автокорреляциялық функция $S = 0$ кезінде $\langle X^2 \rangle$ дисперсиясын береді. Автокоррелятор тепе-тең ансамбль бойынша анықталғандықтан ол уақыттан тәуелсіз болып табылады. (31) автокорреляциялық функцияның анықтамасынан оның мынадай қасиеттері шығады:

1. АФ жұп функция болып табылады, яғни:

$$G(S) = G(-S)\,.$$

2. S=0 болғанда автокорреляциялық функцияның максимумы болады. Шынымен де:

$$< \left[X(t) \pm X(t+S) \right]^2 > = < X^2(t) > +$$
$$< X^2(t+S) > \pm 2 < X(t)X(t+S) > \geq 0,$$

немесе

$$G(0) \geq G(S)\,.$$

3. X – кездейсоқ шама болғандықтан, S-тің үлкен мәндерінде $X(t)$ және $X(t+S)$ арасында корреляциялар жоқ деп тұжырым жасауға болады, сондықтан:

$$\lim_{S \to \infty} G(S) = 0 .$$

Жүйенің тасымалдаушы қасиеттерін зерттегенде азды-көпті маңызы бар автокорреляциялық функциялар бар:

Жылдамдықтар АФ:

$$< \vec{\upsilon}(0)\vec{\upsilon}(t) >= \frac{1}{3N}\sum_{i=1}^{N} \vec{\upsilon_i}(t_n)\vec{\upsilon_i}(t_n + \Delta t) \tag{32}$$

Микроскопиялық тоқтың АФ:

$$J(t) =< \sum_i Z\vec{\upsilon_i}(t)\sum_j Z_j\vec{\upsilon_j}(0) > . \tag{33}$$

Иондардың бастапқы тепе-теңдік конфигурациялары бойынша қосымша орташалануы бар молекулалық динамика әдісін пайдаланған кезде, мысал үшін, жылдамдық автокорреляторы келесі жолмен есептеледі:

$$< \vec{\upsilon}(0)\vec{\upsilon}(t) >= \frac{1}{M}\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{3N}\sum_{i=1}^{N} \vec{\upsilon_i}(A_j, t_n)\vec{\upsilon_i}(A_j, t_n + \Delta t) \tag{34}$$