

# Оглавление

<b>1 Введение</b>	<b>1</b>
<b>I. Основы</b>	<b>7</b>
<b>2 Статистическая механика</b>	<b>8</b>
2.1 Энтропия и температура . . . . .	8
2.2 Классическая статистическая механика . . . . .	12
2.2.1 Эргодичность . . . . .	14
2.3 Вопросы и упражнения . . . . .	17
<b>3 Моделирование методом Монте-Карло</b>	<b>21</b>
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
<b>4 Моделирование методом молекулярной динамики</b>	<b>57</b>
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

<b>5</b>	<b>Метод Монте-Карло в различных ансамблях</b>	<b>98</b>
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
<b>6</b>	<b>Метод молекулярной динамики в различных ансамблях</b>	<b>122</b>
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

<b>7</b>	<b>Расчет свободной энергии</b>	<b>144</b>
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
<b>8</b>	<b>Ансамбль Гиббса</b>	<b>175</b>
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
<b>9</b>	<b>Другие методы исследования сосуществования фаз</b>	<b>195</b>
9.1	Неполный большой канонический ансамбль . . . . .	195
9.2	Построение кривых сосуществования . . . . .	202
<b>10</b>	<b>Свободная энергия твердых тел</b>	<b>209</b>
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
<b>11</b>	<b>Свободная энергия цепных молекул</b>	<b>234</b>
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

<b>IV. Усовершенствованные методы</b>	<b>251</b>
<b>12 Дальнедействующие потенциалы</b>	<b>252</b>
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
<b>13 Схемы Монте-Карло со смещением выборки</b>	<b>280</b>
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
<b>14 Ускорение выборки в методе Монте-Карло</b>	<b>339</b>
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

<b>15</b>	<b>Выбор шкалы времени</b>	<b>356</b>
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
<b>16</b>	<b>Редкие события</b>	<b>375</b>
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
<b>17</b>	<b>Диссипативная динамика частиц</b>	<b>406</b>
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
<b>V.</b>	<b>Приложения</b>	<b>419</b>
<b>A</b>	<b>Уравнения движения в лагранжевой и гамильтоновой механике</b>	<b>420</b>
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>B</b>	<b>Негамильтонова динамика</b>	<b>433</b>
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
<b>C</b>	<b>Теория линейного отклика</b>	<b>445</b>
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
<b>D Статистические погрешности</b>	<b>459</b>
D.1 Статические свойства: размер системы . . . . .	459
D.2 Корреляционные функции . . . . .	461
D.3 Средние по блокам . . . . .	463
<b>E Схемы интегрирования</b>	<b>467</b>
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
<b>F Экономия процессорного времени</b>	<b>478</b>
F.1 Список Верле . . . . .	478
F.2 Связанные списки ячеек . . . . .	482
F.3 Объединение списка Верле и списка ячеек . . . . .	483
F.4 Эффективность . . . . .	484
<b>G Опорные состояния</b>	<b>489</b>
G.1 Моделирование большого канонического ансамбля . . . . .	489
<b>Н Статистическая механика «ансамбля» Гиббса</b>	<b>493</b>
Н.1 Свободная энергия ансамбля Гиббса . . . . .	493
Н.1.1 Основные определения и результаты для канонического ансамбля . . . . .	493
Н.1.2 Плотность свободной энергии в ансамбле Гиббса . . . . .	495
Н.2 Химический потенциал в ансамбле Гиббса . . . . .	500
<b>I Перекрывающиеся распределения для полимеров</b>	<b>502</b>
<b>Ж Некоторые алгоритмы общего назначения</b>	<b>506</b>
<b>К Небольшие исследовательские проекты</b>	<b>509</b>
К.1 Адсорбция в пористых средах . . . . .	509
К.2 Транспортные свойства жидкостей . . . . .	510
К.3 Диффузия в пористых средах . . . . .	511
К.4 Схемы интегрирования с кратными шагами по времени . . . . .	512
К.5 Термодинамическое интегрирование . . . . .	513
<b>L Советы по программированию</b>	<b>514</b>
<b>Литература</b>	<b>516</b>
Список учебных исследований . . . . .	552
Список примеров . . . . .	552