

Dynamika Brownowska

Ilona D. Kosińska
Instytut Inżynierii Biomedycznej i Pomiarowej
Politechnika Wrocławska

17 grudnia 2008

Symulacje dynamiki Brownowskiej:

- ▶ N - jonów w systemie,
- ▶ równania ruchu dla każdego jonu oparte o równanie Langevina.

Równanie Langevina

Zatem dla każdej cząstki mamy

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -m_i \gamma_i \vec{v}_i + \vec{R}_i + \vec{F}_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

gdzie

- ▶ m_i , \vec{v}_i oraz γ_i oznaczają odpowiednio masę, prędkość oraz współczynnik tarcia i – tego jonu;
- ▶ trzy wyrazy po prawej stronie odpowiadają siłom: tarcia, losowej oraz systematycznej.

Równanie Langevina

Gdy $\vec{F} = 0$, $\vec{R} = 0$ rozwiązaniem równania (1) na $\vec{v}(t)$ jest funkcja postaci:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-\gamma t}, \quad (2)$$

z kolei funkcja opisująca położenie $\vec{x}(t)$ ma postać:

$$\vec{x}(t) = \vec{v}_0 \gamma^{-1} (1 - e^{-\gamma t}), \quad (3)$$

Równanie Langevina

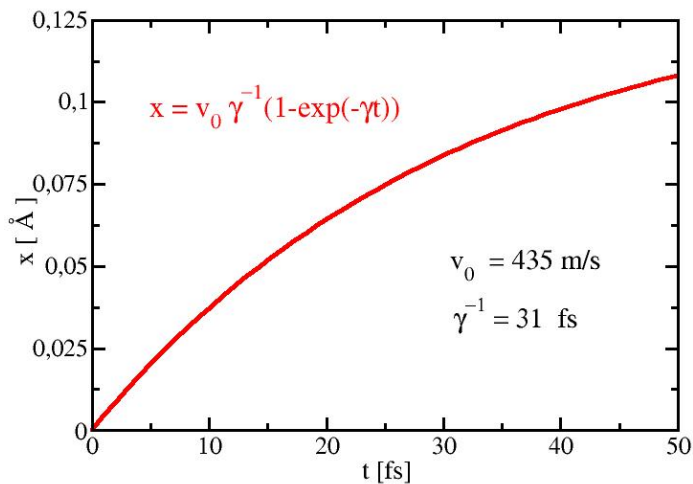
- ▶ współczynnik γ_i^{-1} jest w istocie czasem relaksacji prędkości
- ▶ na podstawie relacji Einsteina znajdujemy powiązanie współczynnika dyfuzji z tarciem:

$$D_i = kT/m\gamma_i.$$

(przykład **twierdzenia o fluktuacji i dyssypacji (I rodzaju)**:
ruch Browna w ośrodku, który jest w stanie równowagi termicznej, również dąży do osiągnięcia równowagi termicznej)

Równanie Langevina

Polozenie jonu K^+ w funkcji czasu



Równanie Langevina (cont.)

co daje przesunięcia **dziesiątych Å** w czasie rzędu **dziesiątek fs**.

WNIOSEK

ruch jonu potasowego w wodzie jest przetłumiony
(tj. bardzo szybko wytłumiony)

Równanie Langevina

- ▶ siły: tarcia i losowa reprezentują uśrednione zderzenia cząstki z cząstkami ośrodka,
- ▶ są one powiązane poprzez **twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne¹ (II rodzaju)**:

$$m_i \gamma_i = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle R_{ik}(0) R_{ik}(t) \rangle dt \quad \text{gdzie } k = x, y, z.$$

- ▶ całka z funkcji autokorelacji siły losowej,
- ▶ średniowanie po zespole statystycznym² (równowaga termodynamiczna).

¹[3]

²pojęcie **zespół statystyczny** służy zobrazowaniu rozkładu prawdopodobieństwa i oznacza istnienie zbioru składającego się z dużej liczby identycznych kopii [4]

Równanie Langevina

Siła losowa R_i :

- ▶ o zerowej średniej $\langle R_i \rangle = 0$,
- ▶ wykazuje brak korelacji z wcześniejszymi wartościami prędkości $\langle v_i(0)R_j(t) \rangle = 0$
- ▶ jest markowowska: brak korelacji z wartościami w poprzednich chwilach czasu oraz innymi cząstkami

$$\langle R_i(0)R_j(t) \rangle = 2m_i\gamma_i kT\delta_{ij}\delta(t)$$

gdzie $i, j = 1, \dots, 3N$,

- ▶ jest gaussowska tj.

$$f(R_i) = (2\pi\langle R_i^2 \rangle)^{-1/2} e^{-R_i^2/2\langle R_i^2 \rangle},$$

gdzie $\langle R_i^2 \rangle$ jest wariancją rozkładu.

Równanie Langevina

Siła losowa R_i :

- ▶ o zerowej średniej $\langle R_i \rangle = 0$,
- ▶ wykazuje brak korelacji z wcześniejszymi wartościami prędkości $\langle v_i(0)R_j(t) \rangle = 0$
- ▶ jest markowska: brak korelacji z wartościami w poprzednich chwilach czasu oraz innymi cząstkami

$$\langle R_i(0)R_j(t) \rangle = 2m_i\gamma_i kT\delta_{ij}\delta(t)$$

gdzie $i, j = 1, \dots, 3N$,

- ▶ jest gaussowska tj.

$$f(R_i) = (2\pi\langle R_i^2 \rangle)^{-1/2} e^{-R_i^2/2\langle R_i^2 \rangle},$$

gdzie $\langle R_i^2 \rangle$ jest wariancją rozkładu.

Równanie Langevina

Siła losowa R_i :

- ▶ o zerowej średniej $\langle R_i \rangle = 0$,
- ▶ wykazuje brak korelacji z wcześniejszymi wartościami prędkości $\langle v_i(0)R_j(t) \rangle = 0$
- ▶ jest markowowska: brak korelacji z wartościami w poprzednich chwilach czasu oraz innymi cząstkami

$$\langle R_i(0)R_j(t) \rangle = 2m_i\gamma_i kT\delta_{ij}\delta(t)$$

gdzie $i, j = 1, \dots, 3N$,

- ▶ jest gaussowska tj.

$$f(R_i) = (2\pi\langle R_i^2 \rangle)^{-1/2} e^{-R_i^2/2\langle R_i^2 \rangle},$$

gdzie $\langle R_i^2 \rangle$ jest wariancją rozkładu.

Równanie Langevina

Siła losowa R_i :

- ▶ o zerowej średniej $\langle R_i \rangle = 0$,
- ▶ wykazuje brak korelacji z wcześniejszymi wartościami prędkości $\langle v_i(0)R_j(t) \rangle = 0$
- ▶ jest markowowska: brak korelacji z wartościami w poprzednich chwilach czasu oraz innymi cząstkami

$$\langle R_i(0)R_j(t) \rangle = 2m_i\gamma_i kT \delta_{ij} \delta(t)$$

gdzie $i, j = 1, \dots, 3N$,

- ▶ jest gaussowska tj.

$$f(R_i) = (2\pi\langle R_i^2 \rangle)^{-1/2} e^{-R_i^2/2\langle R_i^2 \rangle},$$

gdzie $\langle R_i^2 \rangle$ jest wariancją rozkładu.

Równanie Langevina

- ▶ Zastępując średniowanie po zespole statystycznym przez średniowanie po czasie, znajdujemy

$$\langle R_i^2 \rangle = 2m_i\gamma_i kT / \Delta t, \quad (4)$$

gdzie Δt jest krokiem czasowym użytym przy całkowaniu równania Langevina.

Równanie Langevina

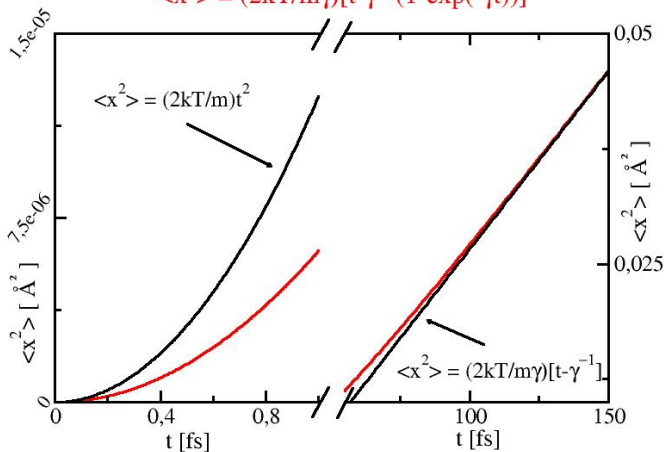
Następnie korzystając z wartości parametrów dla jonu K^+
 $\gamma^{-1} = 31$ fs, $m_{K^+} = 6.5 \times 10^{-26}$ kg
możemy oszacować siły:

- ▶ tarcia \rightarrow 1–2 nN
- ▶ oraz losową na podstawie równania (4) z $\Delta t \sim \gamma^{-1} \rightarrow$ 1–2 nN.

Równanie Langevina

Średni kwadrat przemieszczenia składowej x-owej położenia jonu K^+ w funkcji czasu

$$\langle x^2 \rangle = (2kT/m\gamma)[t - \gamma^{-1}(1 - \exp(-\gamma t))]$$



Równanie Langevina

$$\langle x^2 \rangle = (2kT/m\gamma) [t - \gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma t})], \quad (5)$$

w zależności od t możemy wyróżnić dwa przypadki graniczne:

1. dla $t \ll \gamma^{-1}$ mamy $\langle x^2 \rangle \rightarrow (kT/m) t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$
cząstka Browna zachowuje swoją prędkość początkową zgodną z rozkładem Maxwella (równowaga termiczna – jeśli cząstka przebywała dostatecznie długo w płynie o temperaturze T , to musi być spełnione prawo ekwipartycji energii: $m\langle v^2 \rangle = kT$)
2. dla $t \gg \gamma^{-1}$ mamy $\langle x^2 \rangle \rightarrow (2kT/m\gamma) t$ co jest równoważne

$\langle x^2 \rangle = 2Dt$, gdzie D oznacza współczynnik dyfuzji (ruch dyfuzyjny) \rightarrow cząstka zapomina o swojej początkowej prędkości

Równanie Langevina

$$\langle x^2 \rangle = (2kT/m\gamma) [t - \gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma t})], \quad (5)$$

w zależności od t możemy wyróżnić dwa przypadki graniczne:

1. dla $t \ll \gamma^{-1}$ mamy $\langle x^2 \rangle \rightarrow (kT/m) t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$
cząstka Browna zachowuje swoją prędkość początkową zgodną z rozkładem Maxwella (równowaga termiczna – jeśli cząstka przebywała dostatecznie długo w płynie o temperaturze T , to musi być spełnione prawo ekwipartycji energii: $m\langle v^2 \rangle = kT$)
2. dla $t \gg \gamma^{-1}$ mamy $\langle x^2 \rangle \rightarrow (2kT/m\gamma) t$ co jest równoważne

$\langle x^2 \rangle = 2Dt$, gdzie D oznacza współczynnik dyfuzji (ruch dyfuzyjny) \rightarrow cząstka zapomina o swojej początkowej prędkości

Równanie Langevina

Pojawienie się siły systematycznej \vec{F} burzy sytuację równowagową.
W jednorodnym polu elektrycznym $\vec{E} = E\hat{x}$ równanie Langevina ma postać:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma\frac{dx}{dt} + R_x + eE, \quad (6)$$

Równanie Langevina

Pojawienie się siły systematycznej \vec{F} **burzy sytuację równowagową**.
W jednorodnym polu elektrycznym $\vec{E} = E\hat{x}$ równanie Langevina ma postać:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} + R_x + eE, \quad (6)$$

średniując po zespole statystycznym i zakładając **stan ustalony** (*steady-state*, **sytuacja nierównowagowa!**) otrzymujemy:

$$\left\langle \frac{d^2x}{dt^2} \right\rangle = 0 \quad \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = eE/m\gamma,$$

Równanie Langevina

Pojawienie się siły systematycznej \vec{F} **burzy sytuację równowagową**.
W jednorodnym polu elektrycznym $\vec{E} = E\hat{x}$ równanie Langevina ma postać:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} + R_x + eE, \quad (6)$$

średniując po zespole statystycznym i zakładając **stan ustalony** (*steady-state*, **sytuacja nierównowagowa!**) otrzymujemy:

$$\left\langle \frac{d^2x}{dt^2} \right\rangle = 0 \quad \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = eE/m\gamma,$$

co dalej odzwierciedla prawo Ohma w ośrodkach ciągłych

$$J_x = N \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = NeE/m\gamma = \sigma E,$$

gdzie J_x – gęstość prądu, σ – *przewodnictwo*, e – ładunek elementarny;

BD w kanałach jonowych

W jakich sytuacjach symulacje BD
nie mogą być zastąpione przez modele ciągłe³?

Model kanału jonowego⁴ z uwzględnieniem oddziaływań:
jony-kanał.

³takie jak np.: układ równań Poissona-Nernsta-Plancka

⁴średnica rzędu Å

BD w kanałach jonowych

Przepływowi jonów przez kanał towarzyszą siły zmienne w czasie i przestrzeni, zatem ważne jest

- ▶ poprawne ujęcie oddziaływań \rightarrow wyliczenie sił \vec{F} ,
- ▶ poprawna implementacja do równania Langevina.

BD w kanałach jonowych

Dyskretyzacja i całkowanie równania Langevina daje⁵:

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{\dot{x}(t_n)}{\gamma} (1 - e^{-\tau}) + \frac{F(t_n)}{m\gamma^2} (\tau - 1 + e^{-\tau})$$
$$\frac{\dot{F}(t_n)}{m\gamma^3} (1 - \tau + \tau^2/2 - e^{-\tau}) + X_n(\Delta t), \quad (7)$$

gdzie $\tau = \gamma\Delta t$ jest parametrem bezwymiarowym, $X_n(\Delta t)$ jest zmienna losową, o tych samych własnościach stochastycznych jak $R(t)$ (funkcja losowa w równaniu Langevina).

⁵van Gunsteren and Berendsen algorithm (1982)

BD w kanałach jonowych

Otrzymujemy podobnie dwa graniczne przypadki:

- ▶ ruch balistyczny ($x(t) \sim \Delta t^2$), tarcie zaniedbane⁶

$$\tau \ll 1 \quad \Delta t \ll \gamma^{-1}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{\dot{x}(t_n)}{\gamma} \Delta t + \frac{F(t_n)}{m} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{\dot{F}(t_n)}{m} \frac{\Delta t^3}{3!} + X_n(\Delta t), \quad (8)$$

- ▶ ruch przetłumiony (zaniedbany wyraz $m\ddot{x}$ w równaniu Langevina)

$$\tau \gg 1 \quad \Delta t \gg \gamma^{-1}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{\dot{x}(t_n)}{\gamma} \Delta t + \frac{F(t_n)}{m\gamma} \Delta t + \frac{\dot{F}(t_n)}{m\gamma^2} \frac{\Delta t^2}{2} + X_n(\Delta t), \quad (9)$$

⁶symulacje MD, the Verlet algorithm, Verlet (1967) 

BD w kanałach jonowych

Otrzymujemy podobnie dwa graniczne przypadki:

- ▶ ruch balistyczny ($x(t) \sim \Delta t^2$), tarcie zaniedbane⁶

$$\tau \ll 1 \quad \Delta t \ll \gamma^{-1}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{\dot{x}(t_n)}{\gamma} \Delta t + \frac{F(t_n)}{m} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{\dot{F}(t_n)}{m} \frac{\Delta t^3}{3!} + X_n(\Delta t), \quad (8)$$

- ▶ ruch przetłumiony (zaniedbany wyraz $m\ddot{x}$ w równaniu Langevina)

$$\tau \gg 1 \quad \Delta t \gg \gamma^{-1}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{\dot{x}(t_n)}{\gamma} \Delta t + \frac{F(t_n)}{m\gamma} \Delta t + \frac{\dot{F}(t_n)}{m\gamma^2} \frac{\Delta t^2}{2} + X_n(\Delta t), \quad (9)$$

⁶symulacje MD, the Verlet algorithm, Verlet (1967) 

BD w kanałach jonowych

Otrzymujemy podobnie dwa graniczne przypadki:

- ▶ ruch balistyczny ($x(t) \sim \Delta t^2$), tarcie zaniedbane⁶

$$\tau \ll 1 \quad \Delta t \ll \gamma^{-1}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{\dot{x}(t_n)}{\gamma} \Delta t + \frac{F(t_n)}{m} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{\dot{F}(t_n)}{m} \frac{\Delta t^3}{3!} + X_n(\Delta t), \quad (8)$$

- ▶ ruch przetłumiony (zaniedbany wyraz $m\ddot{x}$ w równaniu Langevina)

$$\tau \gg 1 \quad \Delta t \gg \gamma^{-1}$$

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) + \frac{F(t_n)}{m\gamma} \Delta t + X_n(\Delta t), \quad (9)$$

⁶symulacje MD, the Verlet algorithm, Verlet (1967) 

BD w kanałach jonowych

Algorytm BD:


- ▶ Δt możemy powiązać z czasem relaksacji prędkości cząstki γ^{-1} (dla jonu K^+ równym 31 fs) \rightarrow co prowadzi do któregoś z omówionych wcześniej przypadków
- ▶ w każdym kroku czasowym obliczamy:
 - ▶ siły F_n , \dot{F}_n oraz X_n
 - ▶ położenia x_{n+1} i prędkości \dot{x}_n
- ▶ iterujemy aż do uzyskania statystycznie istotnej ilości punktów na trajektorii \rightarrow możemy wyliczyć wartości średnie (położenia,...).

BD w kanałach jonowych




Wyliczamy siły systematyczne F :

- ▶ elektrostatyczne F_{el} (jako numeryczne rozwiązania równania Poissona); oddziaływania Coulombowskie jon-jon, oddz. w elektrostatycznym polu zewnętrznym⁷,
- ▶ krótko-zasięgowe $F_{sr} \sim r^{-10}$ (symuluje **bardzo silne odpychanie** przekrywających się powłok elektronowych - efekt kwantowy).

Uwzględniamy warunki brzegowe.

⁷zewnętrznym tj. innym niż wytwarzane przez jony 

Literatura

-  S. Kuyucak, O. S. Andersen and S.-H. Chung, *Models of permeation in ion channels*, Rep. Prog. Phys. **64** (2001) 1427–1472
-  W. F. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, *Algorithms for brownian dynamics*, Mol. Phys. **45** (1982) 637–647
-  R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Fizyka statystyczna II*, Warszawa, PWN 1991
-  N. G. van Kampen, *Procesy stochastyczne w fizyce i chemii*, Warszawa, PWN 1990