

Gearovy metody I

+ 1/18
s04/4

Typu **prediktor-korektor**: využijeme znalost historie k predikci přibližného řešení, v dalším kroku zpřesníme

- nechceme (jinak dobré) metody s více výpočty pravé strany
- bez pravé strany ⇒ prediktor = polynom, ekvivalentně vektor derivací:

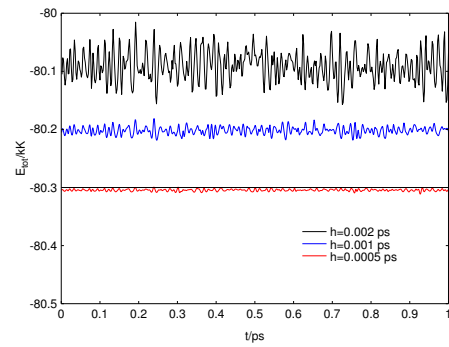
$$R = \begin{pmatrix} \tilde{r}_i \\ h\tilde{r}'_i \\ \frac{h^2}{2!}\tilde{r}''_i \\ \frac{h^3}{3!}\tilde{r}'''_i \end{pmatrix}$$

Prediktor:

$$R(t+h)^{\text{pred}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} R(t)$$

Zachování energie: Verlet

5/18
s04/4



Gearovy metody II

+ 2/18
s04/4

Chyba prediktoru:

$$\tilde{E}_i = \frac{h^2 \tilde{r}_i^{(M)}(t+h)^{\text{pred}}}{2} - \frac{h^2}{2} \tilde{r}_i''(t+h)^{\text{pred}}$$

Korektor:

$$R(t+h) = R(t+h)^{\text{pred}} + \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} E$$

Neznámé konstanty určeny z **podmínky stability**.

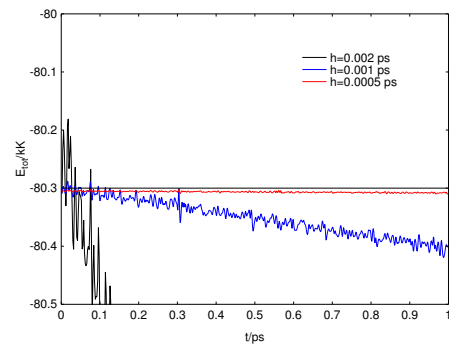
Pro rovnici 1. řádu $y' = f(y)$:

$$E = hf(y(t+h)^{\text{pred}}) - hy'(t+h)^{\text{pred}}$$

ekvivalentní s Adams-Bashforth

Zachování energie: Gear M = 4

uvodsim/gear.sh 6/18
s04/4



Gearovy metody - koeficienty

+ 3/18
s04/4

M	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
2	1/2	1				
3	5/12	1	1/2			
4	3/8	1	3/4	1/6		
5	251/720	1	11/12	1/3	1/24	
6	95/288	1	25/24	35/72	5/48	1/120

M	a_0^a	a_0^b	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
3 ^c	0	0	1	1			
3	1/6	1/6	1	1			
4	1/6	1/6	5/6	1	1/3		
5	19/120	19/90	3/4	1	1/2	1/12	
6	3/20	3/16	251/360	1	11/18	1/6	1/60

M = délka prediktoru (lokální chyba $\mathcal{O}(h^M)$)

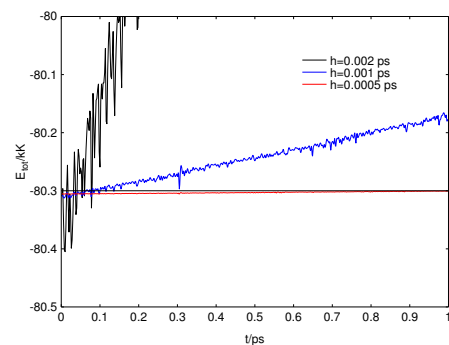
^a vhodné pro pravou stranu bez \tilde{r}

^b vhodné pro pravou stranu s \tilde{r}

^c rychlostní Verletova metoda (nižší řád, časově reverzibilní)

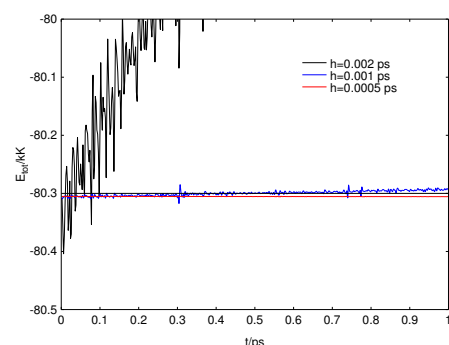
Zachování energie: Gear M = 5

7/18
s04/4



Zachování energie: Gear M = 6

8/18
s04/4



Srovnání metod

4/18
s04/4

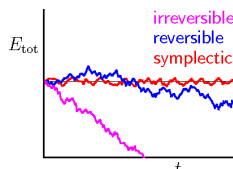
Verlet:

- ⊕ je časově reverzibilní ⇒ celková energie systematicky neroste/neklesá
- ⊕ je symplektický ⇒ chyba celkové energie je omezená
- ⊕ je jednoduchý
- nízký řád (fázová chyba)
- nepoužitelný (přímo) pro pravou stranu obsahující rychlosti (rovnice tvaru $\tilde{r} = f(r, \tilde{r})$: Nosé-Hoover, rotace)
- obtížná změna kroku (v MD nevdá/není potřeba)

Gear a další podobné: právě naopak

Poznámky:

- symplektický integrátor zachovává (s omezenou nepřesností) objem fázového prostoru $d^N r d^N \tilde{r}$
- patří mezi geometrické integrátory zachovávající objem fázového prostoru
- časový krok h nastavujeme tak, aby zachování energie bylo dost přesné



Cvičení

9/18
s04/4

Naprogramujte numerickou integraci Newtonových rovnic pro harmonický oscilátor se silovou konstantou K ($f(x) = -Kx$). Zvolte $K = 1$ a $m = 1$ a některou z následujících metod:

● Verlet

● rychlostní Verlet

● leap-frog

● Runge-Kutta 4. řádu

pro $y'' = f(x, y)$,

$y(x_0) = y_0$,

$y'(x_0) = y'_0$

→ → →

$$k_1 = f(x_0, y_0, y'_0),$$

$$k_2 = f\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{1}{2}hy'_0 + \frac{h^2}{8}k_1, y'_0 + \frac{h}{2}k_1\right),$$

$$k_3 = f\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{1}{2}hy'_0 + \frac{h^2}{8}k_2, y'_0 + \frac{h}{2}k_2\right),$$

$$k_4 = f\left(x_0 + h, y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{2}k_3, y'_0 + hk_3\right),$$

$$y_1 = y(x_0 + h) = y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{6}(k_1 + k_2 + k_3),$$

$$y'_1 = y'(x_0 + h) = y'_0 + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4).$$

- Beeman: $r(t+h) = r(t) + v(t)h + \frac{4f(t) - f(t-h)}{6m}h^2$
 $v(t+h) = v(t) + \frac{2f(t+h) + 5f(t) - f(t-h)}{6m}h$
 - Gear pro 2. řád, $M = 4$
- Můžete otestovat i Hamiltonovy pohybové rovnice metodami:
- Euler pro $y' = f(y)$: $y(t+h) = y(t) + f(t)h$ (kde $f(t) = f(y(t))$)
 - Gear pro 1. řád
 - Adams-Bashforth různé řády chyby:
 $y(t+h) = y(t) + \frac{h}{2}[3f(t)h - f(t-h)]$
 $y(t+h) = y(t) + \frac{h}{12}[23f(t) - 16f(t-h) + 5f(t-2h)]$
 $y(t+h) = y(t) + \frac{h}{24}[55f(t) - 59f(t-h) + 37f(t-2h) - 9f(t-3h)]$
 - Runge-Kutta 4. řádu (pro rovnici 1. řádu, viz skriptura či literatura)

2 ps trajektorie z 250 náhodně orientovaných SPC/E molekul na fcc mřížce

$\tau = 0.1$ ps
 T:
 — celkem
 — těžiště
 — rotace

Ve standardním (mikrokanonickém) MD teplotu měříme:

$$T = \left\langle \frac{E_{kin}}{\frac{1}{2}k_B} \right\rangle = (T_{kin})$$

$f = 3N - f_{zachování} \approx 3N$

Předpokládáme, že zachovávající stupně volnosti jsou vynulované

● **Příklad:** molekuly v kulové dutině: $f_{zachování} = 3rotace$ nebo $E_{energie} + 3rotace$

Ekvipartiční teorém obecně:

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = (p \dot{q}) = k_B T$$

kde p = libovolná složka libovolného vektoru hybnosti a q je kanonicky sdružená souřadnice

● **Ekvipartice:** zprůměrovaná kinetická teplota nesmí záviset na (podmnožině) stupňů volnosti. Typicky lze separovat:

- T_{Tr} z rychlosti těžišť molekul
- T_{rot+in} z rotací a vnitřních stupňů volnosti
- nesouhlas $T_{Tr} \neq T_{rot+in}$ značí problémy: špatné zrovnovážnění, příliš dlouhý časový krok aj.

Instalace SIMOLANTa (Windows):

- <http://old.vscht.cz/fch/software/simolant> nebo <https://github.com/kolafaj/SIMOLANT> nebo Google simolant
- Stáhněte **simolant-win32.zip**
- Vytvořte složku a rozbalte tam SIMOLANT
- **Nespuštějte přímo z simolant-win32.zip**
 - nefungovala by nápověda
 - nenašli byste uložené soubory
- Spustěte **simolant.exe**
- Také dostupný pro: linux, MacOS

nekanonické (nedávají přesný kanonický soubor)

- *přeskálování rychlostí: $\tilde{v}_{i,new} = \tilde{v}_i(T/T_{kin})^{1/2}$
- *Berendsen (friction): $\tilde{v}_{i,new} = \tilde{v}_i(T/T_{kin})^q$, $q < 1/2$,
 což je ekvivalentní: $\tilde{r}_i = \frac{\tilde{f}_i}{m_i} - \eta(T_{kin} - T)\tilde{r}_i$, $\eta = \frac{q}{T_h}$

* nevizorkují těžiště v periodických okrajových podmínkách

kanonické deterministické:

- *Nosé-Hoover: přidán jeden stupeň volnosti (nebo i více), střední hodnota přes něj \Rightarrow kanonický soubor; problém: triky nutné pro Verleta ($\tilde{r} = f(r^N, r^N)$)

kanonické stochastické:

- Maxwell-Boltzmann: jednou za čas změněme rychlosti všech částic podle $\pi(\dot{x}_i) = \exp(-\dot{x}_i^2/2\sigma^2) / \sigma\sqrt{2\pi}$, $\sigma^2 = \langle \dot{x}_i^2 \rangle = k_B T / m_i$
- Andersen: občas náhodně zvolenou částici (obvykle lepší)
- Langevin: malá náhodná síla + tření v každém kroku
- *Canonical sampling through velocity rescaling (Bussi, Donadio, Parrinello)

Posuvník "measurement block" doleva (1 zobrazený bod = 1 vypočtená hodnota).

Default = jeden výpočet (energie) / 3 MD kroky ("stride").
 Toto lze změnit posuvníkem "simulation speed".

Pro větší rychlost zmenšete počet částic posuvníkem "N" na ~ 50.

Menu: **Show** \rightarrow **Integral of motion convergence profile**
 Graf je vždy přeskálován do intervalu [min, max].

Je-li třeba, graf vynulujete tlačítkem **reset view**

Menu: **Method** \rightarrow **Molecular dynamics (NVE)**
 - napište "dt=0.005" do pole cmd:
 - napište "dt=0.01" do pole cmd: a pozorujte rozdily
 - napište "dt=0.02" do pole cmd: a pozorujte rozdily
 - pro příliš dlouhé dt může simulace zhavarovat a přeskočit na MD

Zkuste pro jiné podmínky (T, ρ , N) ($\rho = \text{rho} = \text{číselná hustota}$):
 - vraťte automatické nastavování pomocí "dt=0"
 - přepněte metodu na (třeba) Monte Carlo NVT (Metropolis)
 - přepněte zpět na Molecular dynamics (NVE)

- k systému přidáme další stupeň volnosti: „polohu“ s a „rychlost“ ξ
- + kinetická energie $\frac{M_s \dot{\xi}^2}{2}$
- + potenciální energie $-fk_B T \ln s$

Pohybové rovnice ($\xi = \ln s$):

$$\tilde{r}_i = \frac{\tilde{f}_i}{m_i} - \tilde{r}_i \xi$$

$$\xi = \left(\frac{T_{kin}}{T} - 1 \right) \tau^{-2}$$

časová konstanta termostatu:

$$\tau = \sqrt{\frac{M_s}{fk_B T}}$$

Lze ukázat, že (pro ergodický systém) vznikne kanonický soubor

- Vypněte simulaci stiskem **run**
- Menu: **Show** \rightarrow **Temperature convergence profile** případně **Energy/enthalpy convergence profile**
- Menu: **Method** \rightarrow **Molecular dynamics NVT (Berendsen)**
- Zapněte simulaci: **run**
 - pozorujte graf teploty
 - co se stane, když změňte teplotu (posuvník T)?
 - co se stane, když změňte časovou konstantu termostatu (posuvník τ)?
Neměňte parametry příliš rychle!
- Opakujte pro další termostaty.
- Opakujte pro různé vzorky, např. kapalina:
 - posuvník "T": $T \approx 0.6$
 - posuvník "p": $\rho \approx 0.6$
- Zkuste termostaty pro jen několik molekul, pro zobrazení doporučeno:
 - co nejnížší hustota (posuvník ρ)
 - draw mode: **Traces**
 - molecule size: **Small** nebo **Dot**

Nosé-Hoover

- kanonický
- velmi kvalitní
- vhodný i pro malé systémy (N-H řetězec)
- oscilace, decoupling (pečlivě nastavit τ)
- horší pro start
- pohybové rovnice s rychlostí

Berendsen

- jednoduchý
- exponenciální relaxace (tj. vhodný i pro start)
- flying icecube
- nekanonický
- velmi špatný pro malé systémy

Bussi et al. (CSVR)

- kanonický (až na zachovávající se veličiny)
- exponenciální relaxace (dobrý i pro start)
- někdy (krystaly) horší než Nosé-Hoover

Maxwell-Boltzmann, Langevin a podobné stochastické

- kanonický (vč. zachovávajících se veličin)
- exponenciální relaxace
- ztracena kinetika
- problémy u dynamiky s vazbami

for me: Show flying icecube simolant: max. speed + select Berendsen thermostat