

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  $\Rightarrow$  prediktor = polynom, ekvivalentně vektor derivací:

$$R = \begin{pmatrix} \vec{r}_i \\ h\dot{\vec{r}}_i \\ \frac{h^2}{2!}\ddot{\vec{r}}_i \\ \frac{h^3}{3!}\dddot{\vec{r}}_i \end{pmatrix}$$

Prediktor:

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

Chyba prediktoru:

$$\vec{E}_i = \frac{h^2 \vec{f}_i(\vec{r}^N(t+h)^{\text{pred}})}{2 m_i} - \frac{h^2}{2} \ddot{\vec{r}}_i(t+h)^{\text{pred}}$$

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

# Gearovy metody – koeficienty

+ 3/18  
s04/4

1. řád:

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

2. řád:

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  $\dot{r}$

$b$  vhodné pro pravou stranu s  $\dot{r}$

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

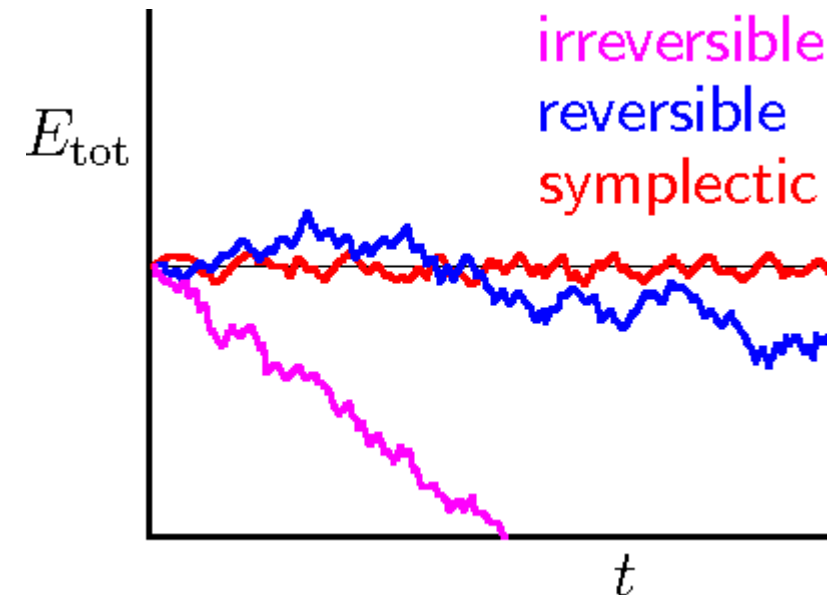
## Verlet:

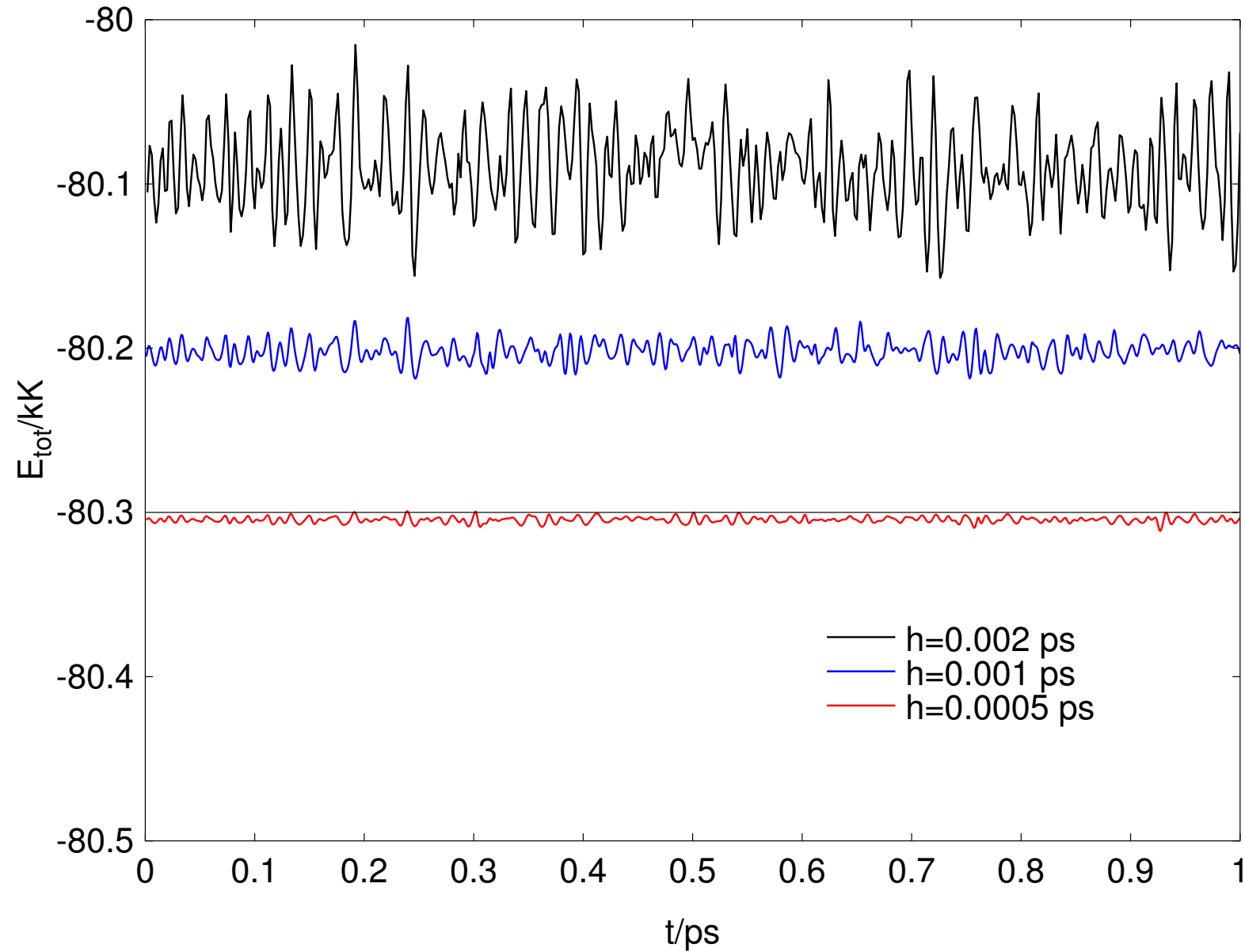
- ⊕ je časově reverzibilní  $\Rightarrow$  celková energie systematicky neroste/neklesá
- ⊕ je symplektický  $\Rightarrow$  chyba celkové energie je omezená
- ⊕ je jednoduchý
- ⊖ nízký řád (fázová chyba)
- ⊖ nepoužitelný (přímo) pro pravou stranu obsahující rychlosti (rovnice tvaru  $\ddot{r} = f(r,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

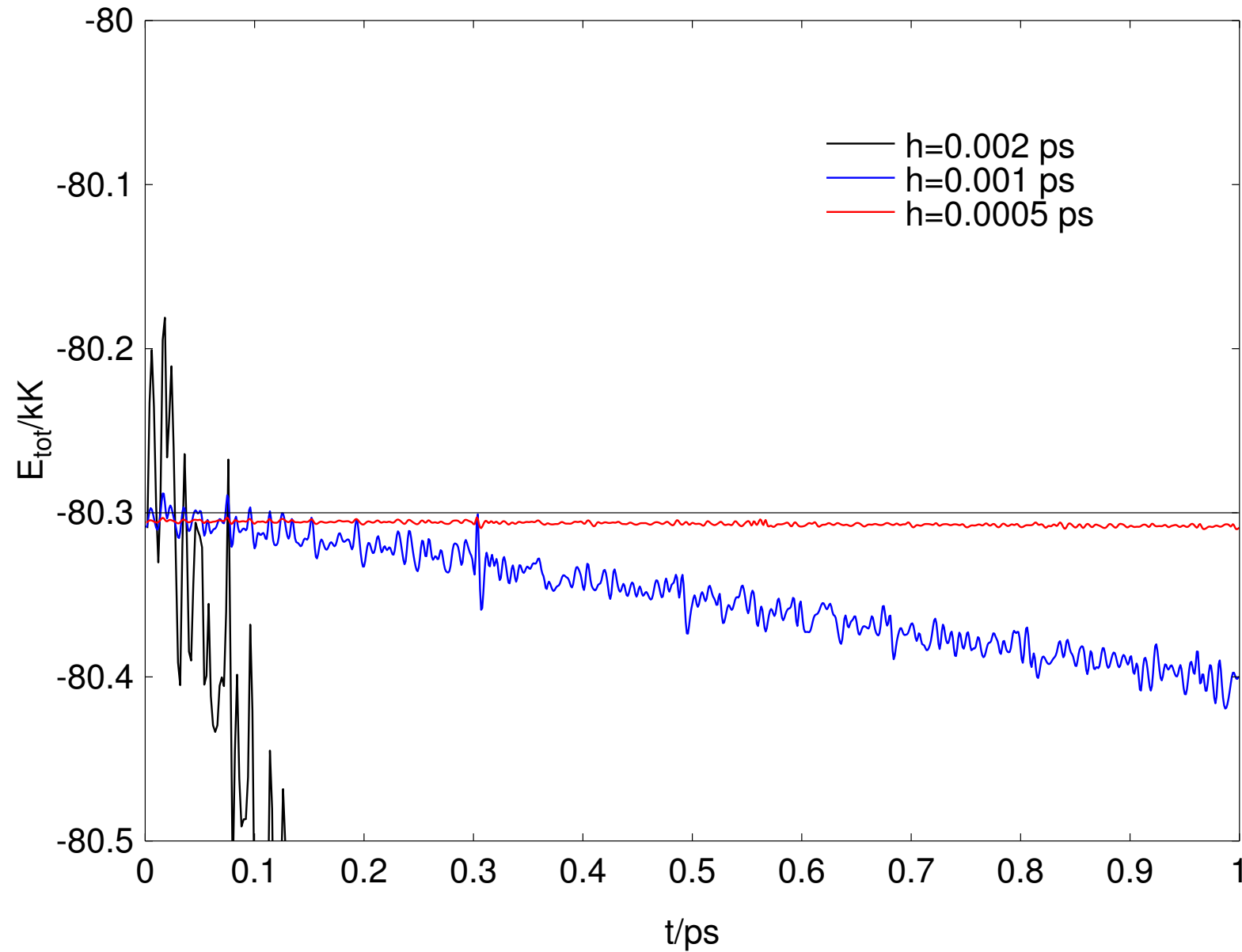
**Gear** a další podobné: právě naopak

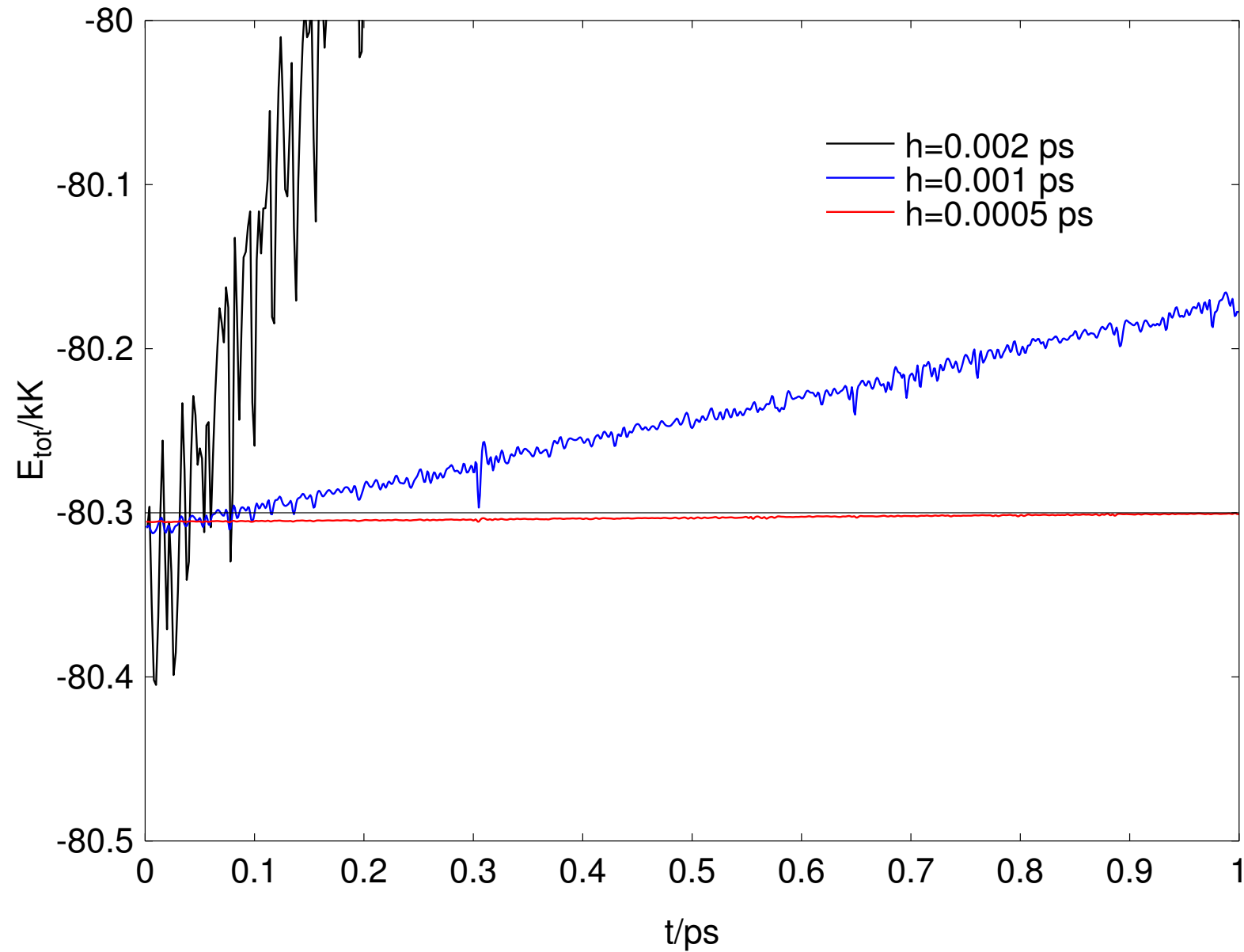
## Poznámky:

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

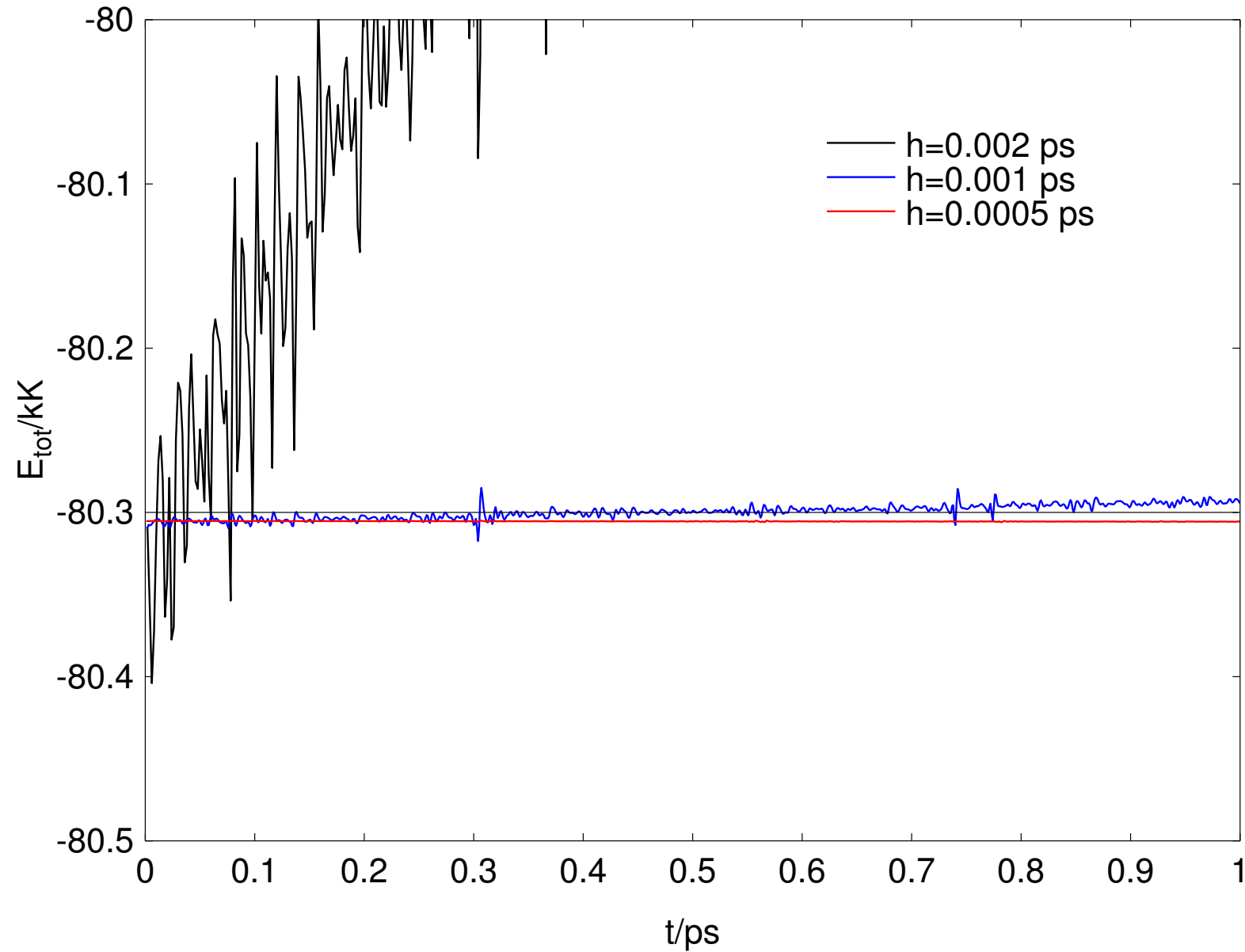












Naprogramujte numerickou integraci Newtonových rovnic pro harmonický oscilátor se silovou konstantou  $K$  ( $f(x) = -Kx$ ). Zvolte  $K = 1$  a  $m = 1$  a některou z následujících metod:

- Verlet
- rychlostní Verlet
- leap-frog
- Runge-Kutta 4. řádu  
pro  $y'' = f(x, y)$ ,  
 $y(x_0) = y_0$ ,  
 $y'(x_0) = y'_0 \quad \rightarrow \rightarrow \rightarrow$

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

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

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

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

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

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

- 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 skripta či literatura)

Ve standardním (mikrokanonickém) MD teplotu **měříme**:

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

$$f = 3N - f_{\text{zachování}} \approx 3N$$

Předpokládáme, že zachovávající stupně volnosti jsou vynulované

**Příklad:** molekuly v kulové dutině:  $f_{\text{zachování}} = 3_{\text{rotace}} \text{ nebo } 1_{\text{energie}} + 3_{\text{rotace}}$

Ekvipartiční teorém obecně:

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

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

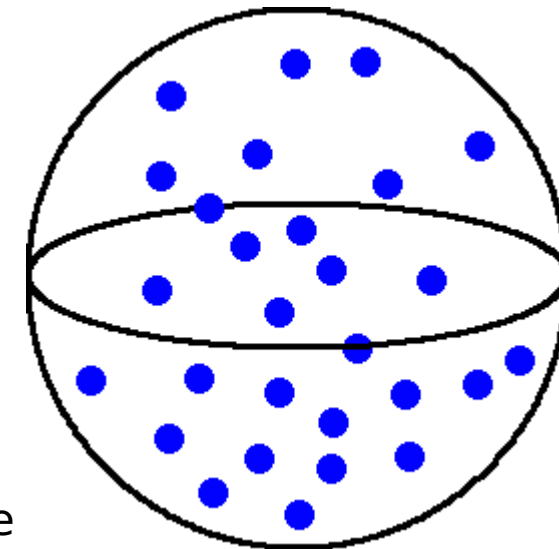
**Ekvipartice:** zprůměrovaná kinetická teplota nesmí záviset na (podmnožině) stupňů volnosti.

Typicky lze separovat:

●  $T_{\text{tr}}$  z rychlostí těžišť molekul

●  $T_{\text{rot+in}}$  z rotací a vnitřních stupňů volnosti

● nesouhlas  $T_{\text{tr}} \neq T_{\text{rot+in}}$  značí problémy: špatné zrovnovážení, příliš dlouhý časový krok aj.



**nekanonické** (nedávají přesný kanonický soubor)

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

\* nevzorkují 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 ( $\ddot{r} = f(\dot{r}^N, r^N)$ )

**kanonické stochastické:**

- Maxwell–Boltzmann: jednou za čas změníme 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)

● k systému přidáme další stupeň volnosti: „polohu“  $s$  a „rychlost“  $\dot{s}$

● + kinetická energie  $\frac{M_S}{2}\dot{s}^2$

● + potenciální energie  $-fk_B T \ln s$

⋮

Pohybové rovnice ( $\xi = \ln s$ ):

$$\begin{aligned}\ddot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{f}_i}{m_i} - \dot{\vec{r}}_i \dot{\xi} \\ \ddot{\xi} &= \left( \frac{T_{\text{kin}}}{T} - 1 \right) \tau^{-2}\end{aligned}$$

časová konstanta termostatu:

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

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

# Srovnání termostatů

## Nosé–Hoover

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

## Berendsen

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

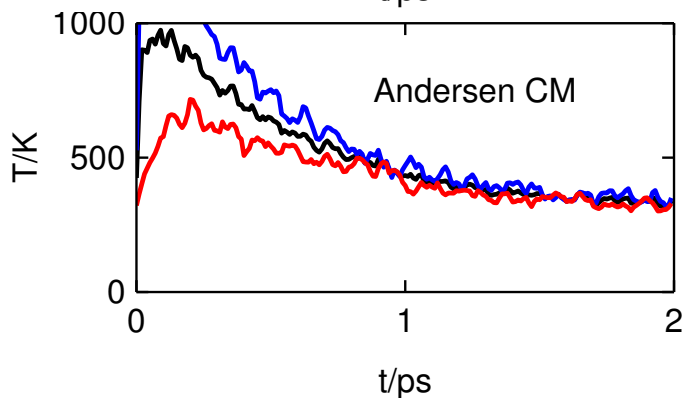
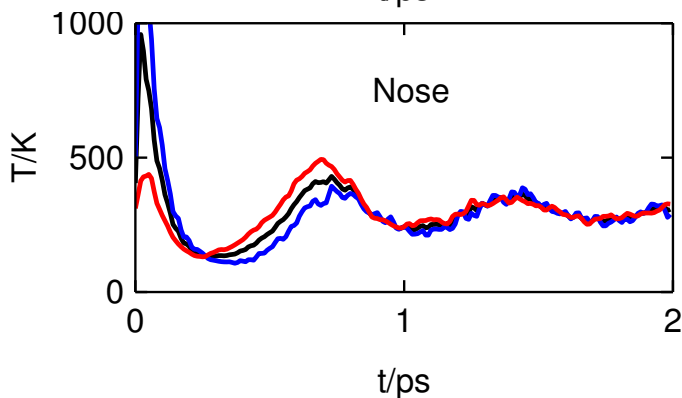
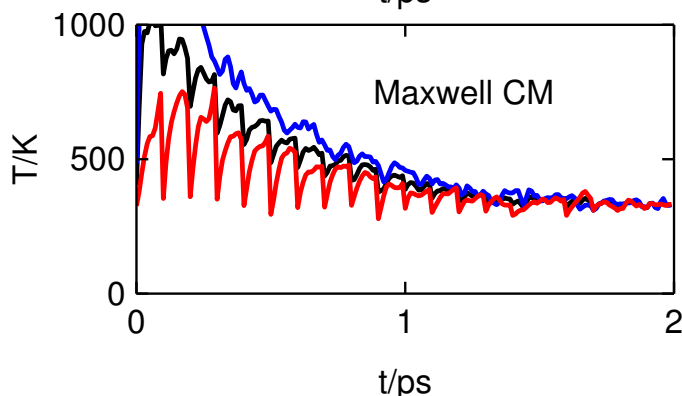
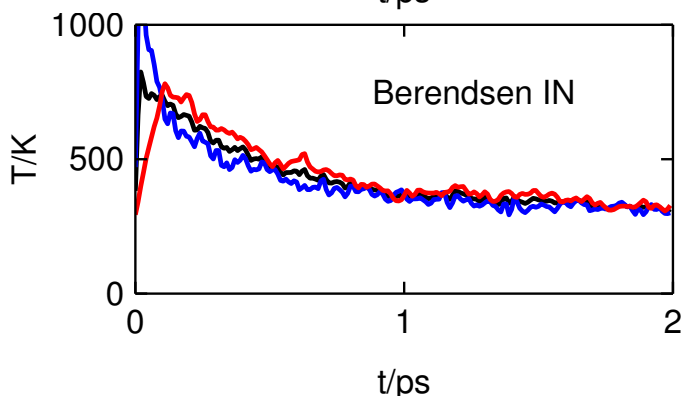
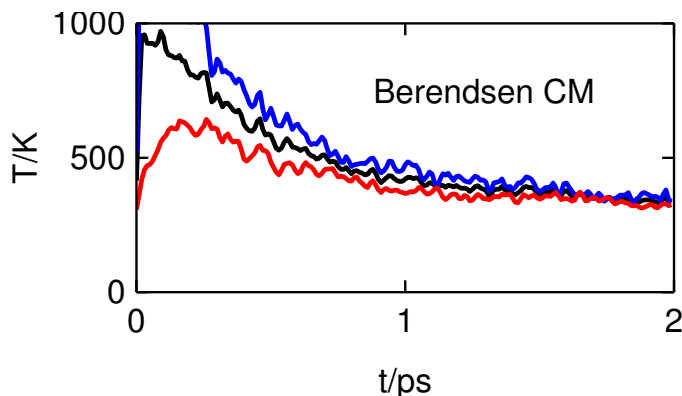
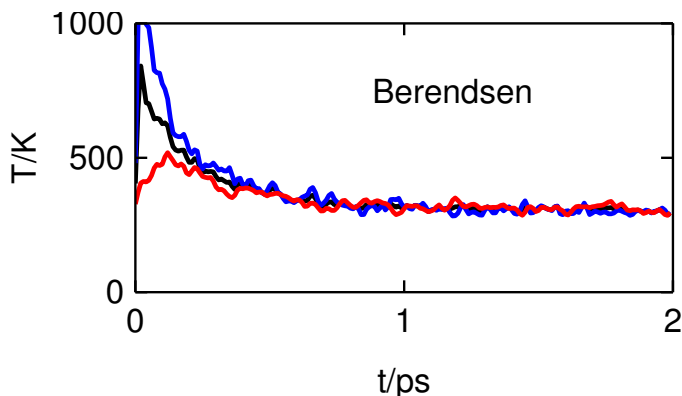
## Bussi et al. (CSV)

- + 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

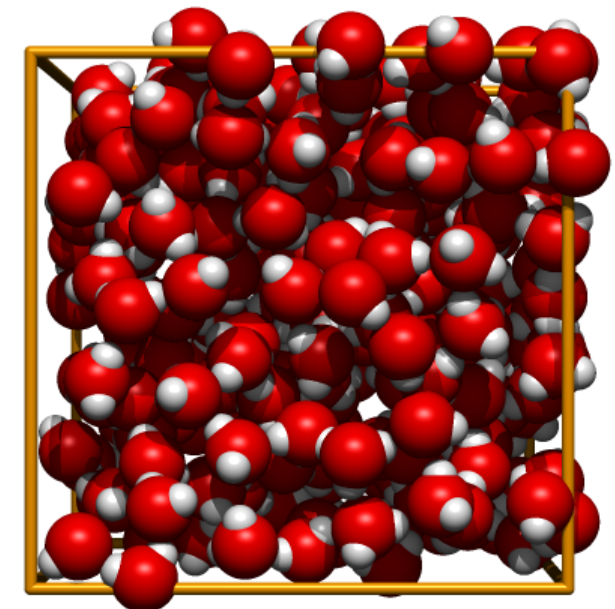
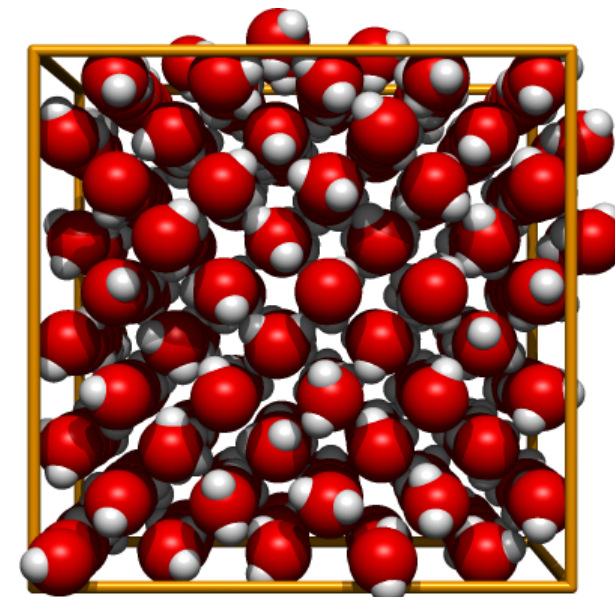
2 ps trajektorie z 250 náhodně orientovaných SPC/E molekul na fcc mřížce



$\tau = 0.1$  ps

$T$ :

- celkem
- těžiště
- rotace





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  
**Nespouštějte přímo z `simolant-win32.zip`**  
– nefungovala by nápověda  
– nenašli byste uložené soubory
- Spust'te `simolant.exe`
- Také dostupný pro: linux, MacOS

File Prepare system Method Boundary conditions Show Help

N=300 MD/Bussi CSV  
T=3.0000  $\tau=1.000$   
L=39.93  $\rho=0.2$  wall=0.75  
g=0.000 stride\*block=3\*10

Tkin=3.169 dt=0.0104  
Pvir=0.6414 Pid=0.6 Z=1.069  
Etot=739.126 Epot=-209.742

max RDF  
g(r)  
0 1 2 3 4 5  
rmin r

Parameters Walls  
T  $\tau$  g  $\rho$  N  
 top  
 left  right  
 bottom  
Expert  
 record  .  
include: Nothing  
cmd:  
molecule size: Real reset view  
draw mode: Movie  
color mode: Keep run  
simulation speed measurement block

# Zachování energie

- 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  $\sim 50$ .
- Menu: Show → Integral of motion convergence profile  
Graf je vždy přeškálován do intervalu [min, max].
- Je-li třeba, graf vynulujete tlačítkem reset view
- Menu: Method → Molecular dynamics (NVE)
  - napište “dt=0.005” do pole cmd:
  - napište “dt=0.01” do pole cmd:  a pozorujte rozdíly
  - napište “dt=0.02” do pole cmd:  a pozorujte rozdíly
  - **pro příliš dlouhé dt může simulace zhavarovat a přeskočit na MC**
- Zkuste pro jiné podmínky ( $T, \rho, N$ ) ( $\rho = \text{rho} = \text{číselná hustota}$ ):
  - vraťte automatické nastavování pomocí “dt=0”
  - přepněte metodu na (třeba) Monte Carlo NVT (Metropolis)
  - přepněte zpět na Molecular dynamics (NVE)

The screenshot shows a control panel for a simulation. At the top, there are menu items: Method, Boundary conditions, Show, and Help. The main display area shows simulation parameters:  $N=50$  (circled in red),  $\text{MD/NVE}$  (circled in red),  $E_{\text{pot}}+E_{\text{kin}}=111.499$ ,  $L=17.01$ ,  $\rho=0.2$ ,  $\text{wall}=0.75$ ,  $g=0.000$ ,  $\text{stride} \cdot \text{block} = 3 \cdot 1$  (circled in red),  $T_{\text{kin}}=2.647$ ,  $dt=0.0200$ ,  $P_{\text{vir}}=0.7445$ ,  $P_{\text{id}}=0.6$ ,  $Z=1.241$ ,  $E_{\text{tot}}=108.663$ , and  $E_{\text{pot}}=-20.2276$ . Below this is a plot of  $E_{\text{kin}}+E_{\text{pot}}$  vs time, with a green background and yellow signal. The plot shows a mean value of 112.542 and a standard deviation of 0.658. The x-axis ranges from 107.744 to 108.744, with a max-min difference of 4.798. At the bottom, there are control panels for Parameters (g,  $\rho$ , N), Walls (top, left, right, bottom), Expert (record, include: Nothing), molecule size (Real), draw mode (Movie), color mode (Keep), simulation speed, and measurement block. The 'N' parameter in the Parameters section is circled in red.

# Vyzkoušejte si termostaty sami

- Vypněte simulaci stiskem `run`
- Menu: `Show` → `Temperature convergence profile`  
případně `Energy/enthalpy convergence profile`
- Menu: `Method` → `Molecular dynamics NVT (Berendsen)`
- Zapněte simulaci: `run`
  - pozorujte graf teploty
  - co se stane, když změníte teplotu (posuvník T)?
  - co se stane, když změníte časovou konstantu termostatu (posuvník  $\tau$ )?

**Neměňte parametry příliš rychle!**
- Opakujte pro další termostaty.
- Opakujte pro různé vzorky, např. kapalina:
  - posuvník "T":  $T \approx 0.6$
  - posuvník " $\rho$ ":  $\rho \approx 0.6$
- Zkuste termostaty pro jen několik molekul, pro zobrazení doporučeno:
  - co nejnižší hustota (posuvník  $\rho$ )
  - draw mode: `Traces`
  - molecule size: `Small` nebo `Dot`

Method Boundary conditions Show Help

N=50 **MD/NVT/Berendsen**  
 T=0.4487  $\tau$ =1.000  
 L=10.24  $\rho$ =0.612 wall=0.75  
 g=0.000 stride\*block=3\*1

Tkin=0.448 dt=0.0269  
 Pvir=0.4457 Pid=0.2746 Z=1.623  
 Etot=-114.804 Epot=-135.786  
 neighbors: 0 1 2 3 4 5 6 7+  
 1.95259 stdev=0.591

Tkin  
 0.353856 max-min=1.599

Parameters Walls  
 top  
 left  right  
 bottom

Expert  
 record  ,  
 include: Nothing  
 cmd:

molecule size: Real   
 draw mode: Movie  
 color mode: Neighbors

simulation speed measurement block