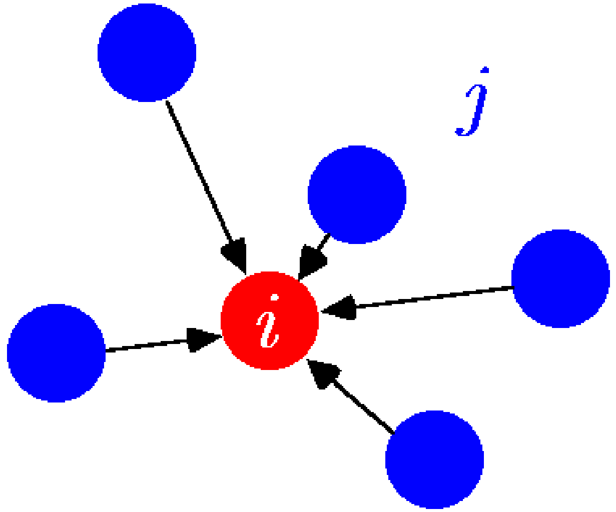
Molekulová dynamika

- tuhé koule ap. – nárazy, algoritmus založen na události „další srážka“
- „klasická“ MD – integrace pohybových rovnic
- Brownovská (stochastická) dynamika, disipativní částicová dynamika = MD + náhodné síly

Potřebujeme **síly**:

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \qquad i = 1, \ldots, N$$



Příklad – párové síly:

$$U = \sum_{i<j} u(r_{ij}) \quad \Rightarrow \quad \vec{f}_i = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \vec{f}_{ji} \equiv -\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \frac{\mathrm{d}u(r_{ji})}{\mathrm{d}r_{ji}} \frac{\partial r_{ji}}{\partial \vec{r}_i} = -\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \frac{\mathrm{d}u(r_{ji})}{\mathrm{d}r_{ji}} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}}$$

Značení: $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$

Newtonovy rovnice

$$\frac{\mathrm{d}^2\vec{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = \boxed{\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i}, \qquad i = 1, \ldots, N}$$

Metoda konečných diferencí – krok h

Počáteční úloha (známe $\vec{r}$ a $\dot{\vec{r}}$ v čase t_0)

Metody:

- Runge–Kutta: mnoho výpočtů pravé strany
- Prediktor-korektor: lepší, ale . . . (viz dále)
- Verlet a jeho klony (je symplektický = dobré zachování energie)
- “Multiple timestep” metody: více časových škál, obv. symplektické
- Geometrické integrátory (symplektické)

Verletova metoda

Taylorův rozvoj:

$$
\begin{aligned}
\vec{r}_i(t-h) &= \vec{r}_i(t) - h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) - \ldots & +1\times \\
\vec{r}_i(t) &= \vec{r}_i(t) & -2\times \\
\vec{r}_i(t+h) &= \vec{r}_i(t) + h\dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t) + \ldots & +1\times
\end{aligned}
$$

$\Rightarrow$ numerická 2.derivace: $\ddot{\vec{r}}_i(t) = \dfrac{\vec{f}_i(t)}{m_i} = \dfrac{\vec{r}_i(t-h) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t+h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2)$

Verletova metoda: $\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2\dfrac{\vec{f}_i(t)}{m_i}$

Počáteční podmínky: $\vec{r}_i(t_0-h) = \vec{r}_i(t_0) - h\dot{\vec{r}}_i(t_0) + \dfrac{h^2}{2}\dfrac{\vec{f}_i(t_0)}{m_i} + \mathcal{O}(h^3)$

- ⊕ časově reverzibilní ($\Rightarrow$ žádný drift celk. energie); dokonce symplektické
- ⊖ nelze použít pro $\ddot{r} = f(r, \dot{r})$, protože $\dot{r}(t)$ není známo v čase t

Identická trajektorie: leap-frog, velocity Verlet, Gear ($m = 3$), Beeman

Metoda leap-frog

rychlost = dráha (změna polohy) za jednotku času *h* (vektor)

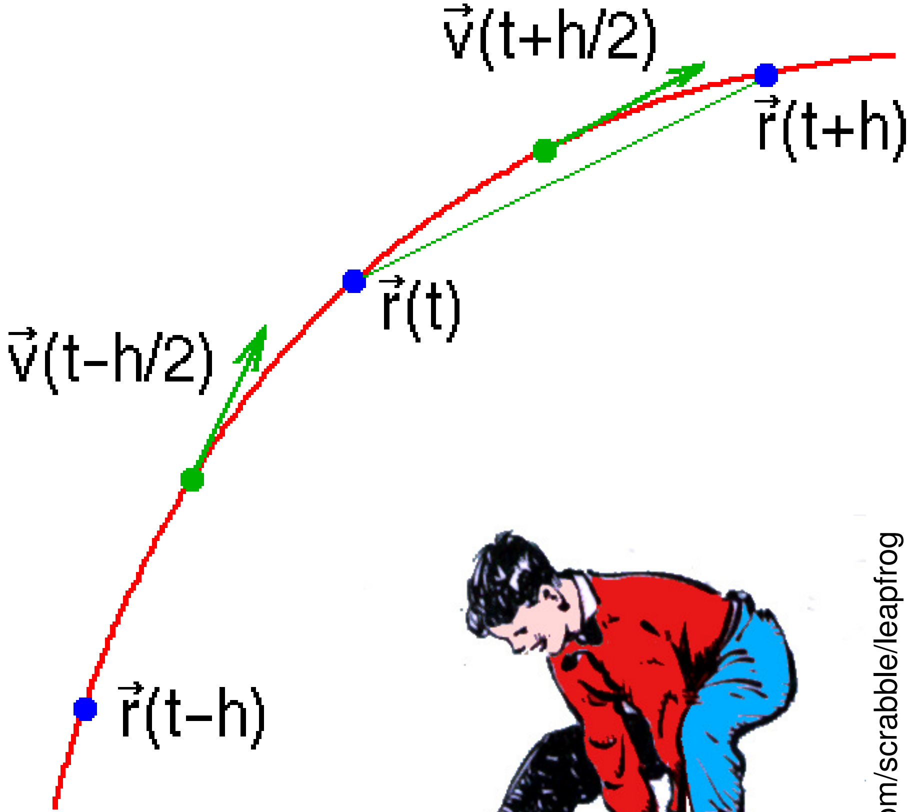
$$\vec{v}(t+h/2) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t)}{h}$$

zrychlení = změna rychlosti za jednotku času

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{v}(t+h/2) - \vec{v}(t-h/2)}{h} = \frac{\vec{f}}{m}$$

⇒

$$\left.\begin{aligned} \vec{v}(t+h/2) &:= \vec{v}(t-h/2) + \vec{a}(t)h \\ \vec{r}(t+h) &:= \vec{r}(t) + \vec{v}(t+h/2)h \\ t &:= t+h \end{aligned}\right\} \text{opakujeme}$$



credit: http://www.anagrammer.com/scrabble/leapfrog

- ekvivalentní Verletově metodě (identická trajektorie)
  ale: rychlosti v jiném čase, trochu ($\mathcal{O}(h^2)$) jiná kinetická energie

Ekvivalence metod Verlet and leap-frog

Leap-frog:

$$\left.\begin{aligned} v(t+h/2) &:= v(t-h/2)+a(t)h \\ r(t+h) &:= r(t)+v(t+h/2)h \\ t &:= t+h \end{aligned}\right\} \text{opakuje se}$$

2. rovnici napíšeme dvakrát ve dvou časech

$$\begin{aligned} r(t+h) &= r(t)+v(t+h/2)h && \times +1 \\ r(t) &= r(t-h)+v(t-h/2)h && \times -1 \end{aligned}$$

Rovnice odečteme:

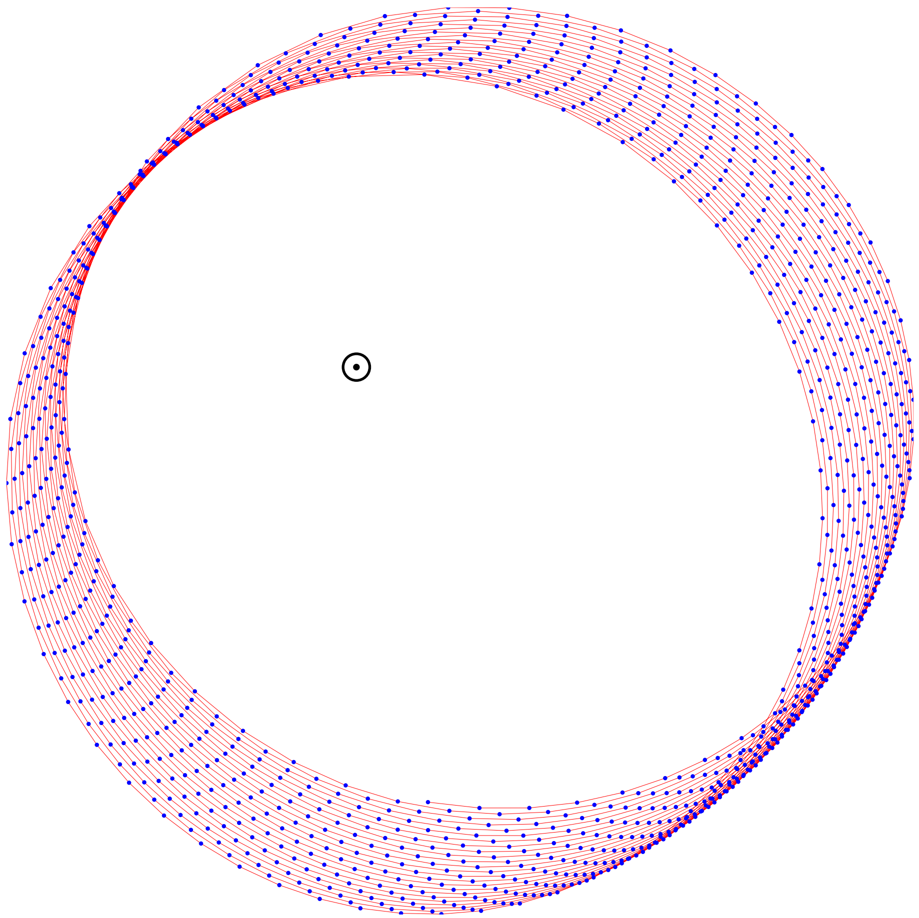
$$r(t+h)-r(t) = r(t)-r(t-h)+v(t+h/2)h-v(t-h/2)h$$

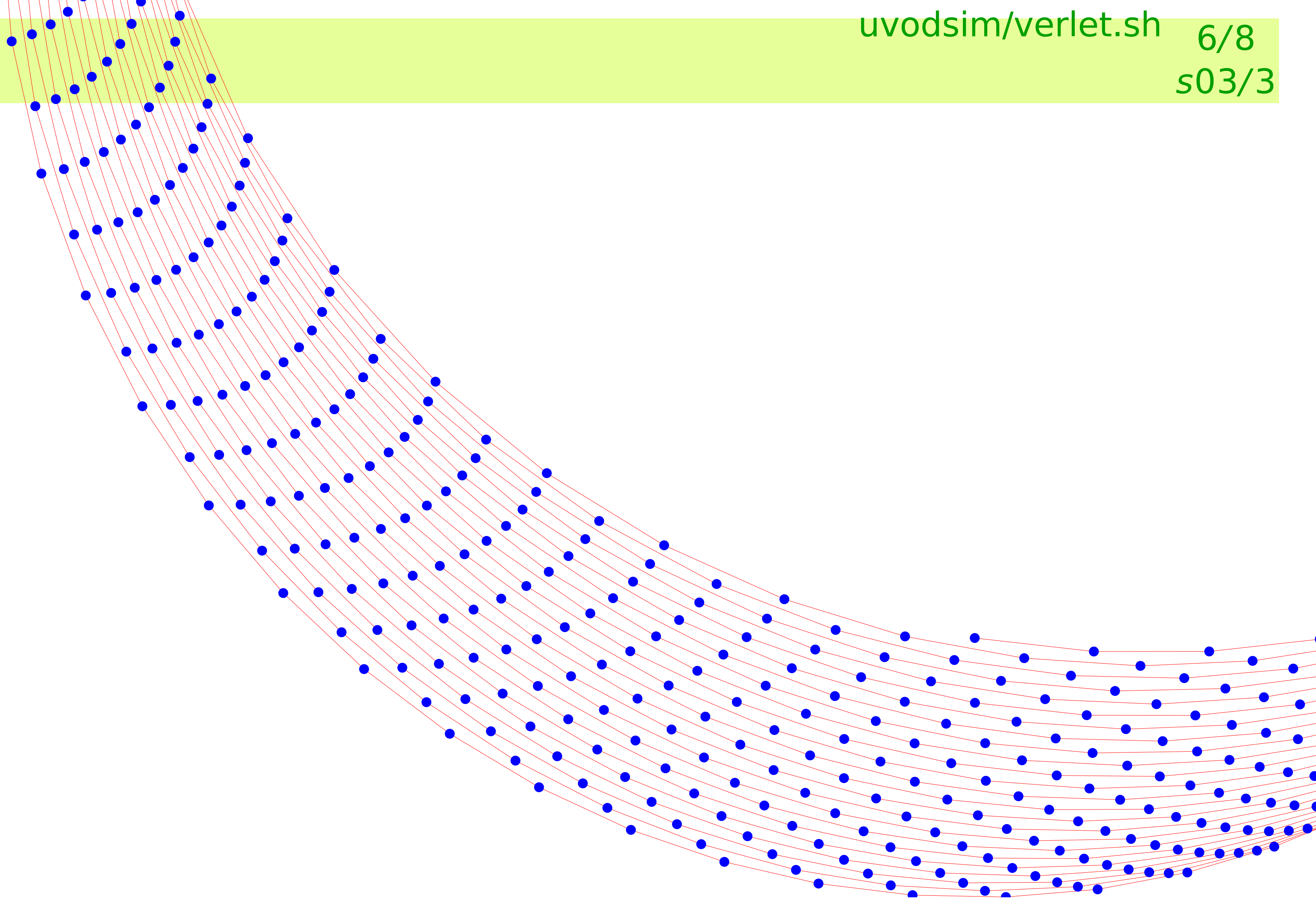
substituce pro rozdíl rychlostí:

$$r(t+h)-2r(t)+r(t-h) = h[v(t+h/2)-v(t-h/2)] = a(t)h^2 = \frac{f(t)}{m}h^2$$

což jest Verletova metoda

Příklad: dráha planety





- energie se zachovává
- precese perihelia $\mathcal{O}(h^2)$
- harmonický oscilátor: frekvence je posunuta o $\mathcal{O}(h^2)$

Verlet ještě jednou

Metodami teoretické mechaniky:
– vyjádříme polohy a hybnosti v operátorové formě
– tu nekomutují, takže musíme aproximovat
tak se odvodí **rychlostní Verlet**:

$$\begin{aligned} r(t+h) &= r(t) + v(t)h + \frac{f(t)}{m}\frac{h^2}{2} \\ v(t+h) &= v(t) + \frac{f(t)+f(t+h)}{m}\frac{h}{2} \end{aligned}$$

Stejná trajektorie, rychlost jako původní Verlet s $v(t) = \dfrac{r(t+h)-r(t-h)}{2h}$

Kinetická energie se liší od leap-frog o člen $\mathcal{O}(h^2)$

. . . ale dozvěděli jsme se hodně o zachování energie

K čemu to je dobré?

$$\exp(i\hat{L}_p h/2)\exp(i\hat{L}_r h)\exp(i\hat{L}_p h/2) = \exp(i\hat{L}h + \epsilon)$$

- chybu ϵ umíme odhadnout ($\propto h^3$)
- zpětně lze spočítat porušený Hamiltonián (chyba $\propto h^3$ na krok neboli $\propto h^2$ celkem), který Verletova metoda přesně zachovává
  tj. Verlet je **symplektický** $\Rightarrow$ chyba je omezená
  (pouze reverzibilita $\Rightarrow$ chyba $\propto t^{1/2}$)
- metody vyššího řádu, multiple-timestep metody

chyba zachování energie se používá k nastavení délky kroku h