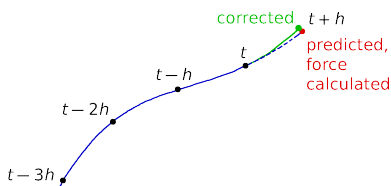


Gearovy metody

uvodsim/gear.sh 1/16 s04/3

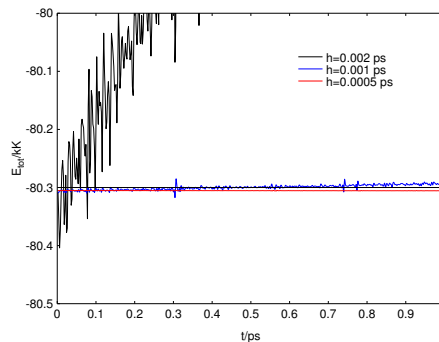
- Typu **prediktor-korektor**: znalost historie je použita k predikci přibližného řešení, jež se zpřesní (a stabilizuje) v dalších krocích
- Gear používá polynomiální prediktor = žádný drahý výpočet pravé strany navíc ... ale špatná stabilita
- Metody nejsou časově reverzibilní, ale mají vyšší řád
- Užitečné ve speciálních případech (rotace)



*s výjimkou jedné verze nejjednodušší metody 2. řádu

Zachování energie: Gear M = 6

6/16 s04/3



Srovnání metod

2/16 s04/3

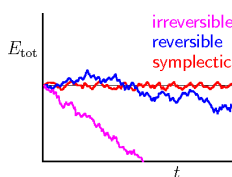
Verlet:

- 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 $\ddot{r} = f(r, \dot{r})$: Nosé-Hoover, rotace)
- obtížná změna kroku (v MD nevdává/není potřeba)

Gear a další podobné: právě naopak

Poznámky:

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



Cvičení

7/16 s04/3

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 $y'' = f(x, y)$,
 $y(x_0) = y_0$,
 $y'(x_0) = y'_0 \rightarrow \rightarrow \rightarrow$

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

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

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

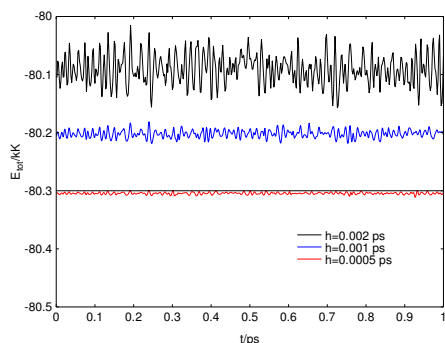
$$k_4 = f\left(x_0 + h, y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{2}k_3, y'_0 + hk_3\right),$$

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

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

Zachování energie: Verlet

3/16 s04/3



Cvičení II

8/16 s04/3

• 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:

$$y(t+h) = y(t) + \frac{h}{2}[3f(t)h - f(t-h)]$$

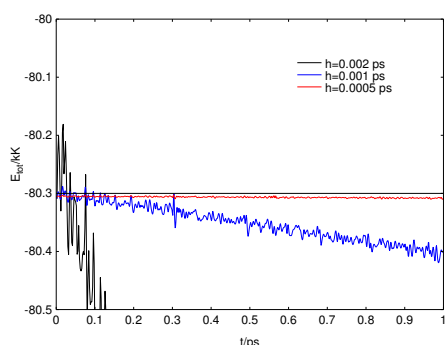
$$y(t+h) = y(t) + \frac{h}{12}[23f(t) - 16f(t-h) + 5f(t-2h)]$$

$$y(t+h) = y(t) + \frac{h}{24}[55f(t) - 59f(t-h) + 37f(t-2h) - 9f(t-3h)]$$

• Runge-Kutta 4. řádu (pro rovnici 1. řádu, viz skriptá či literatura)

Zachování energie: Gear M = 4

uvodsim/gear.sh 4/16 s04/3



Teplota

9/16 s04/3

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: $f_{\text{zachování}} = 3 \text{rotace nebo } 1 \text{energie} + 3 \text{rotace}$

Ekvipartiční teorém obecně:

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

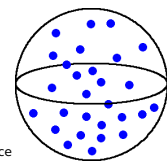
kde p = libovolná složka libovolného vektoru hybnosti a q je kanonicky sdružená souřadnice

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

• T_{tr} z rychlostí těžišť molekul

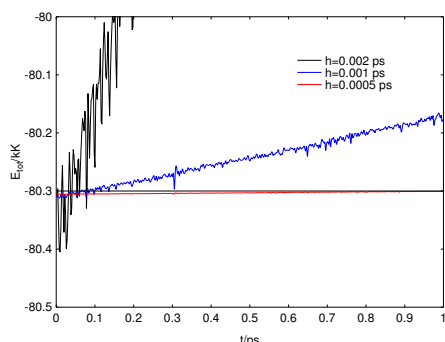
• $T_{\text{rot+in}}$ z rotací a vnitřních stupňů volnosti

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



Zachování energie: Gear M = 5

5/16 s04/3



Konstantní teplota v MD: metody

10/16 s04/3

nekanonické (nedávají přesný kanonický soubor)

• *přeskálování rychlostí: $\tilde{v}_{i,\text{new}} = \tilde{v}_i(T/T_{\text{kin}})^{1/2}$

• *Berendsen (friction): $\tilde{v}_{i,\text{new}} = \tilde{v}_i(T/T_{\text{kin}})^q$, $q < 1/2$,

což je ekvivalentní: $\tilde{r}_i = \frac{\tilde{r}_i}{m_i} - \eta(T_{\text{kin}} - T)\tilde{r}_i$, $\eta = \frac{q}{T\hbar}$

kanonické deterministické:

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

kanonické stochastické:

• Maxwell-Boltzmann: jednou za čas změním 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)

*nevzorkují těžiště v periodických okrajových podmínkách

Noséúv-Hooverův termostat

11/16
s04/3

- 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 ($\xi = \ln s$):

$$\ddot{r}_i = \frac{\dot{r}_i}{m_i} - \dot{r}_i \xi$$

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

Časová konstanta termostatu:

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

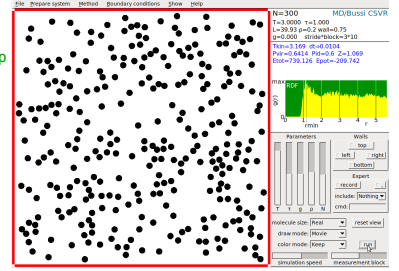
Lze ukázat, že (pro ergodický systém) vznikne kanonický soubor

Vyzkoušejte si MD sami

14/16
s04/3

Instalace SIMOLANTa (Windows):

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



Srovnání termostatů

simolant -H.1 -I9 -N50 -Pbc=2, T=.5, tau=0.1, rho=0.1 12/16
s04/3

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 icedube
- 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

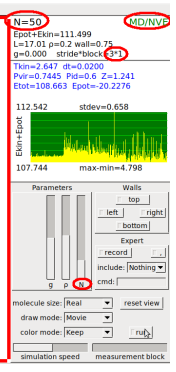
- kanonický (vč. zachovávajících se veličin)
- exponenciální relaxace
- ztracena kinetika
- problémy u dynamiky s vazbami

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

Zachování energie

show/thermostat.sh 15/16
s04/3

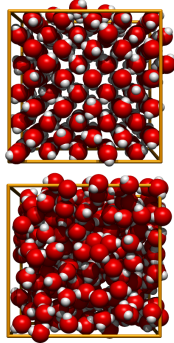
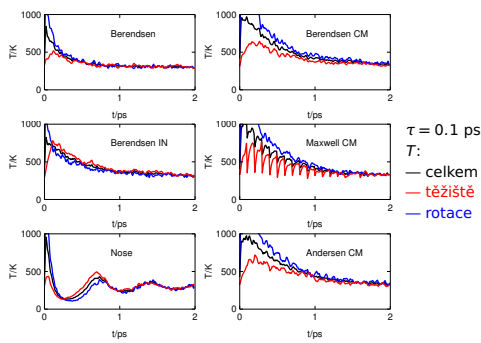
- Posuvník "measurement block" doleva (1 zobrazený bod = 1 vypočtená hodnota).
- Default = jeden výpočet (energie) / 3 MD kroky (stride).
Toto lze změnit posuvníkem "simulation speed".
Graf je vždy přeskálován do intervalu [min, max].
- Pro větší rychlost zmenšete počet částic posuvníkem "N" na ~ 50.
- Menu: **Show** → **Integral of motion convergence profile**
Graf je vždy přeskálován 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 MD
- Zkuste pro jiné podmínky (T, ρ, N) ($\rho = \text{rho} = \text{číslná hustota}$):
- vraťte automatické nastavování pomocí "dt=0"
- přepněte metodu na (třeba) Monte Carlo NVT (Metropolis)
- přepněte zpět na **Molecular dynamics (NVE)**



Termostaty: aplikace na vodu

start simul/spce/spce250.plb 13/16
s04/3

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



Vyzkoušejte si termostaty sami

show/thermostat.sh 16/16
s04/3

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

