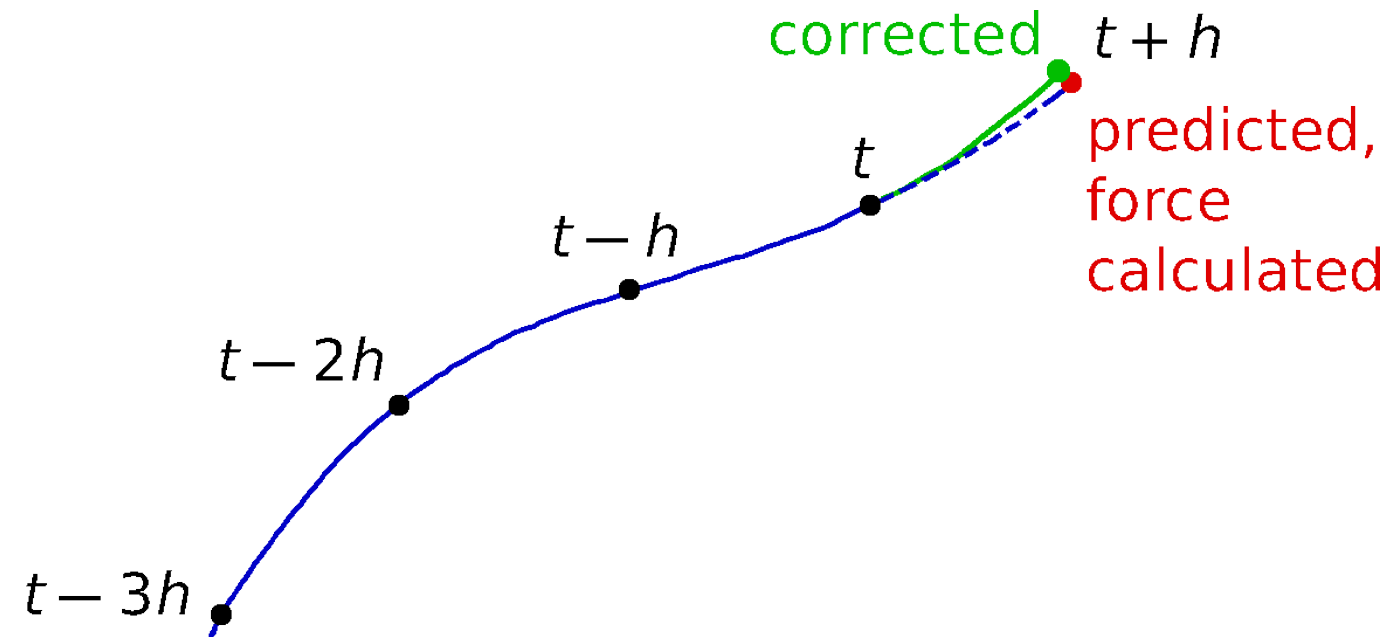


Gearovy metody

- 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

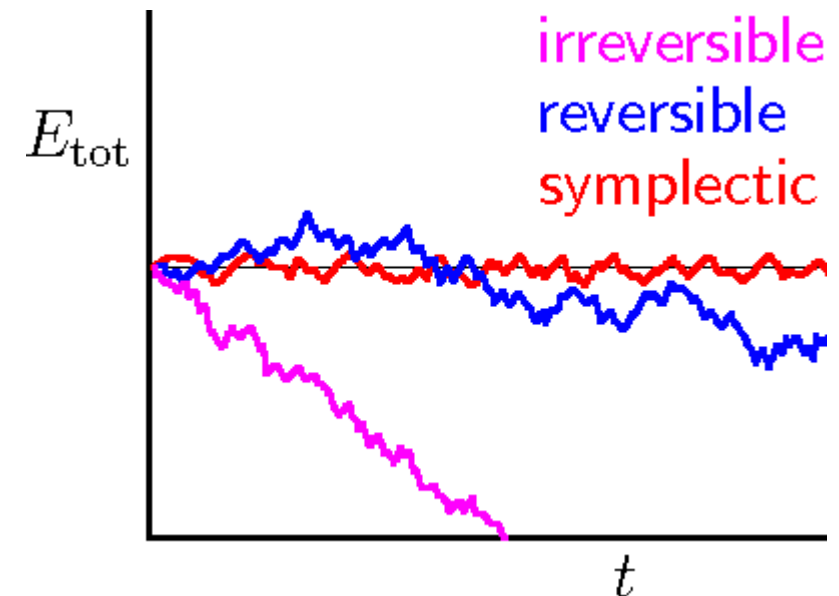
Verlet:

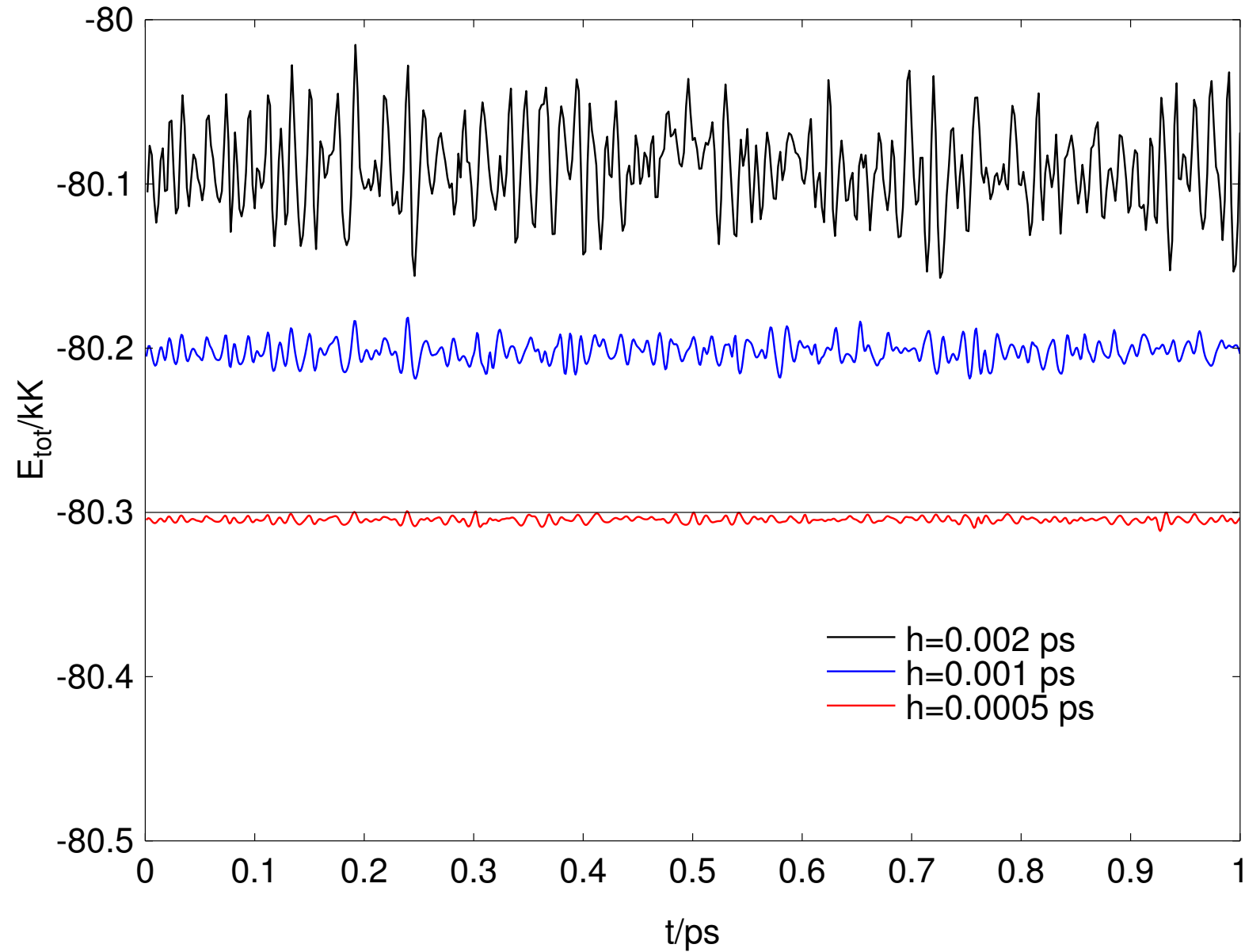
- ⊕ je časově reverzibilní \Rightarrow celková energie systematicky neroste/neklesá
- ⊕ je symplektický \Rightarrow chyba celkové energie je omezená
- ⊕ je jednoduchý
- ⊖ nízký řád (fázová chyba)
- ⊖ nepoužitelný (přímo) pro pravou stranu obsahující rychlosti (rovnice tvaru $\dot{r} = f(r, \dot{r})$: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

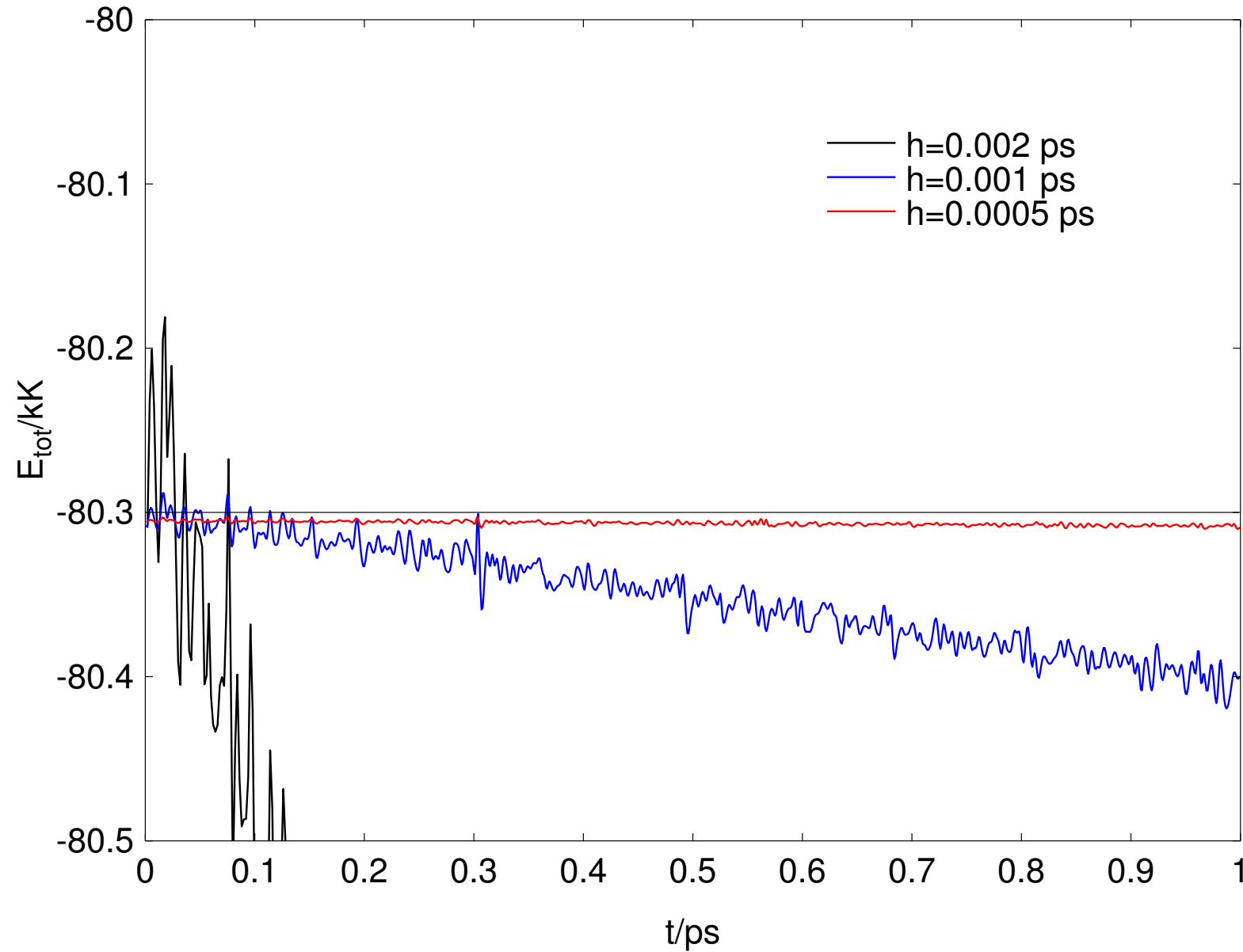
Gear a další podobné: právě naopak

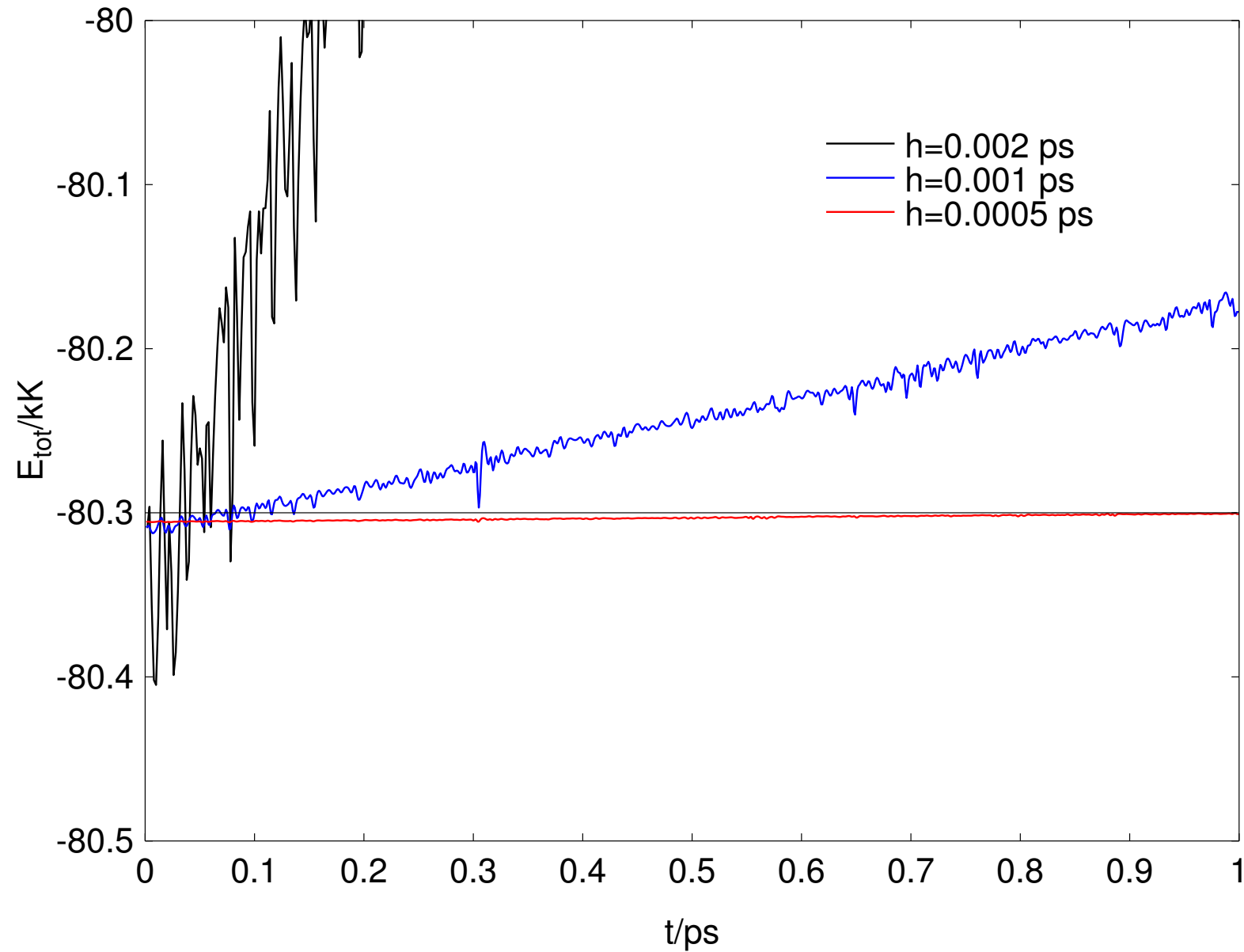
Poznámky:

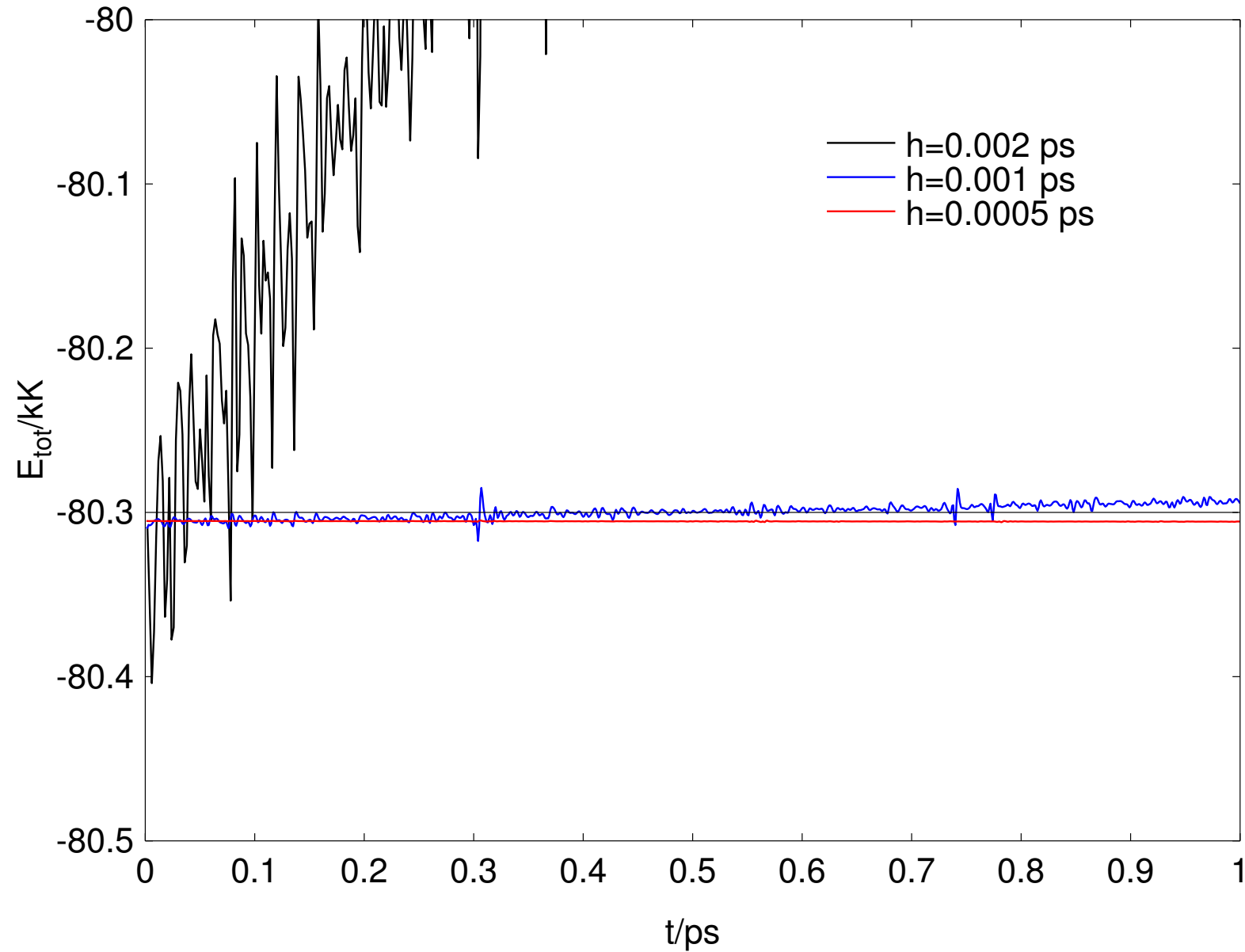
- symplektický integrátor zachovává (s omezenou nepřesností) objem fázového prostoru $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$
- patří mezi geometrické integrátory zachovávající objem fázového prostoru
- časový krok h nastavujeme tak, aby zachování energie bylo dost přesné











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:

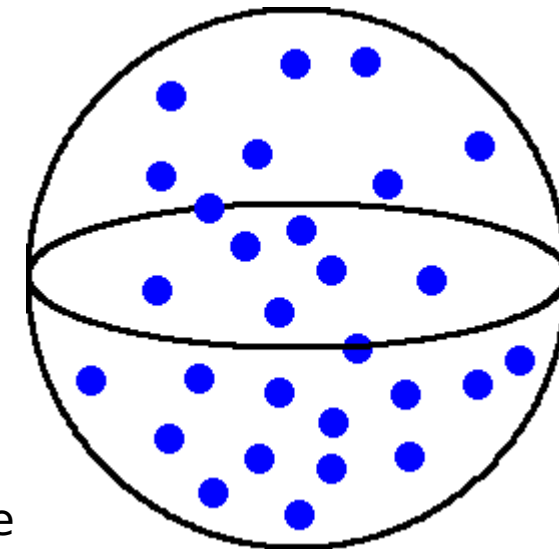
$$\left\langle p \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right\rangle = \langle p \dot{q} \rangle = k_B T$$

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_{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 ($\xi = \ln s$):

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

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 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

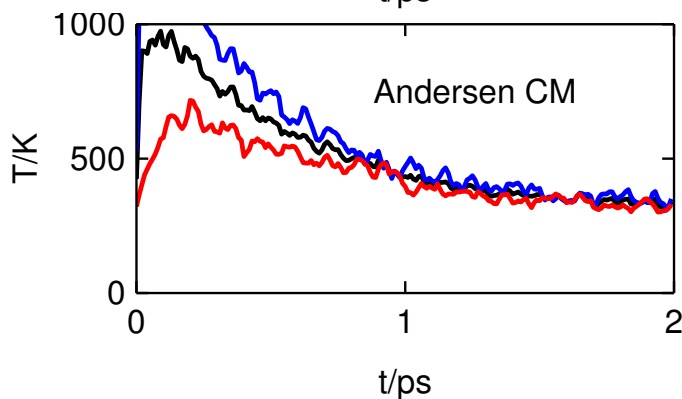
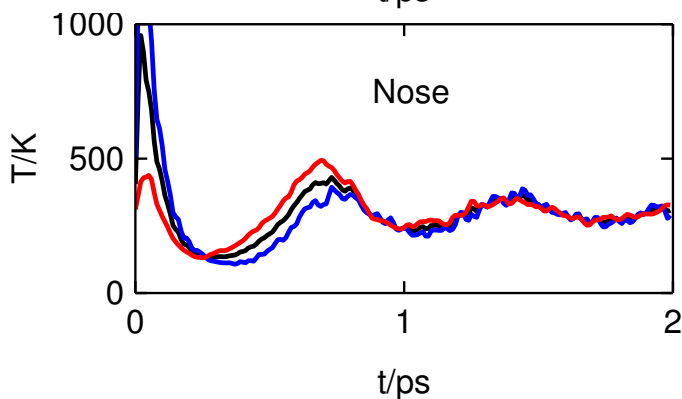
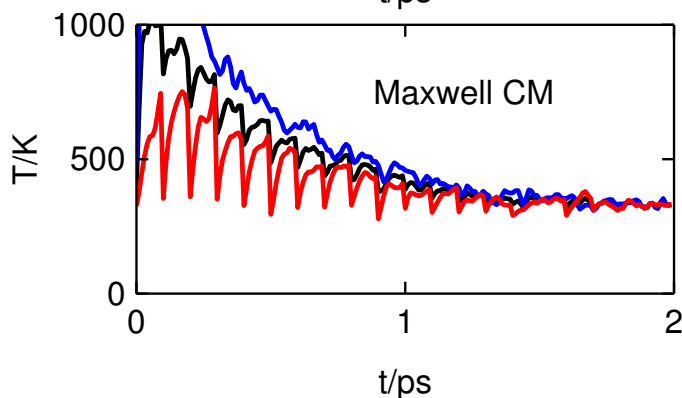
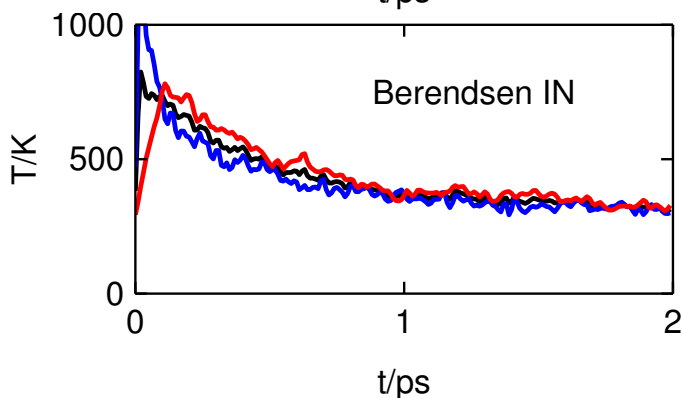
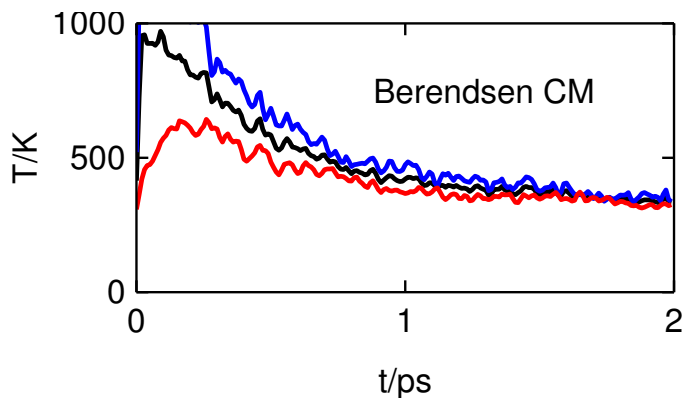
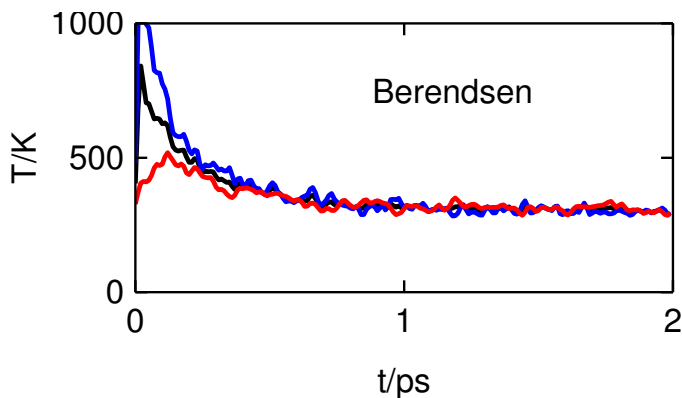
Bussi et al. (CSV)

- + 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

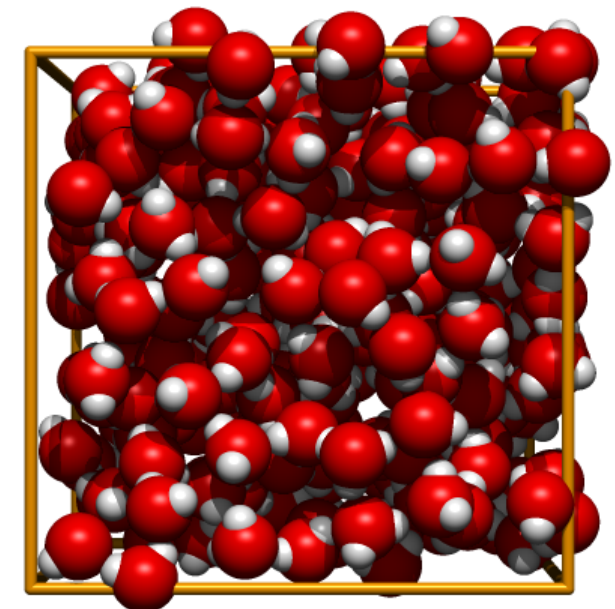
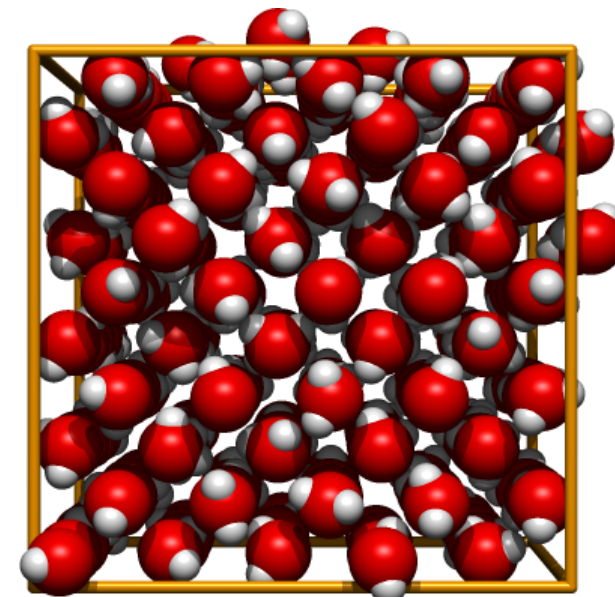
2 ps trajektorie z 250 náhodně orientovaných SPC/E molekul na fcc mřížce




$\tau = 0.1$ ps

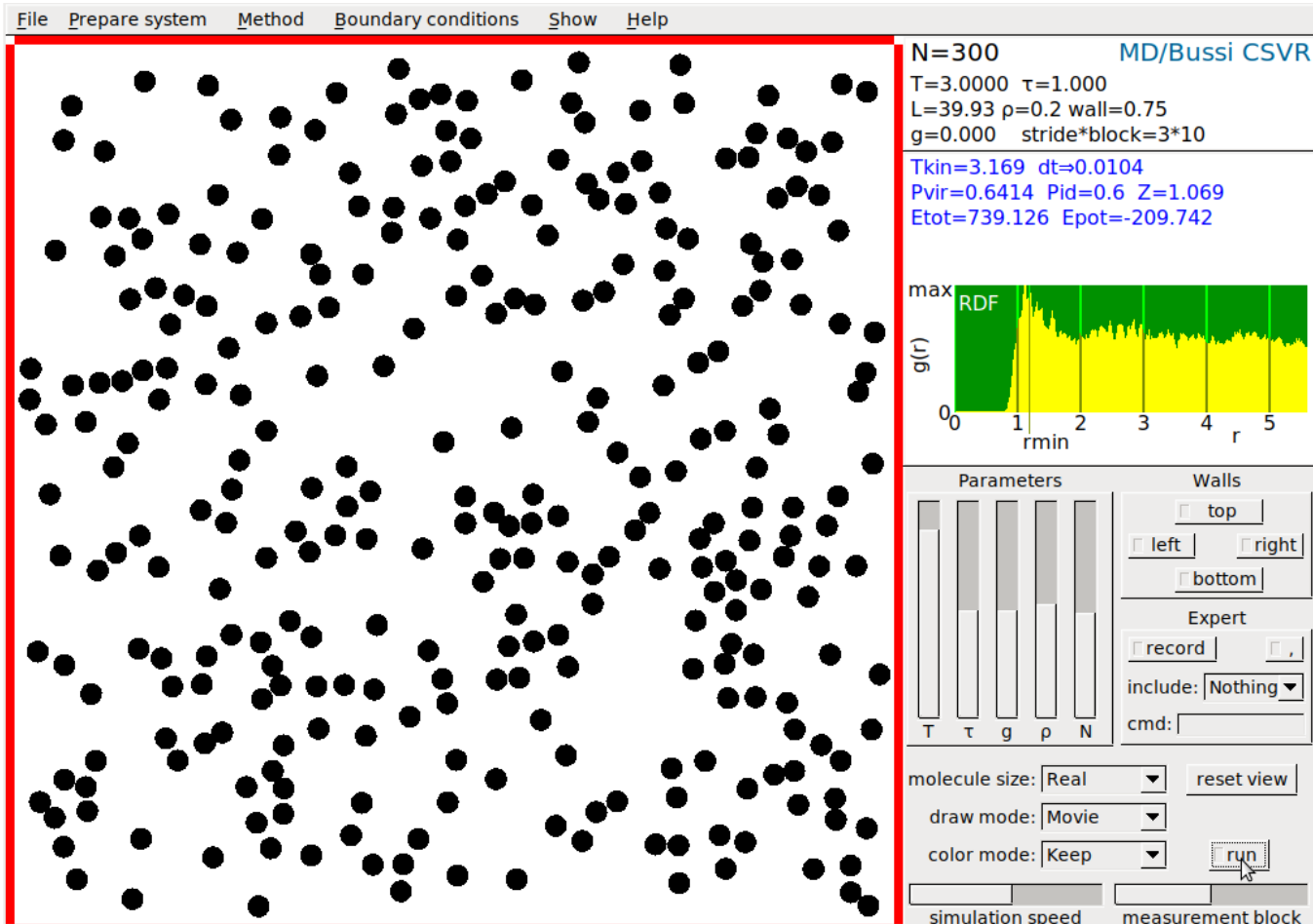
T :

- celkem
- těžiště
- rotace



Instalace SIMOLANTa (Windows):

- <http://old.vscht.cz/fch/software/simolant>
nebo <https://github.com/kolafaj/SIMOLANT>
nebo  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 τ g ρ 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 ~ 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, 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)

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 is divided into several sections:

- Top right:** **N=50** (circled in red) and **MD/NVE** (circled in red).
- Energy and system parameters:** Epot+Ekin=111.499, L=17.01 ρ =0.2 wall=0.75, g=0.000 stride*block=3*1 (circled in red).
- Temperature and pressure:** Tkin=2.647 dt=0.0200, Pvir=0.7445 Pid=0.6 Z=1.241, Etot=108.663 Epot=-20.2276.
- Graph:** A plot of Ekin+Epot vs time. The y-axis ranges from 107.744 to 112.542. The plot shows a noisy signal with a standard deviation of 0.658 and a max-min difference of 4.798.
- Parameters:** Three vertical sliders for g, ρ , and N. The N slider is circled in red.
- Walls:** Checkboxes for top, left, right, and bottom.
- Expert:** Checkboxes for record and a comma separator. An include dropdown menu is set to "Nothing". A cmd: field is empty.
- Simulation controls:** molecule size: Real, draw mode: Movie, color mode: Keep, and a run button.
- Bottom:** simulation speed and measurement block sliders.

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 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`

The screenshot shows the 'show/thermostats.sh' interface. At the top, there are menu options: `Method`, `Boundary conditions`, `Show`, and `Help`. The main display area is divided into several sections:

- Simulation Parameters:**
 - `N=50` (circled in red)
 - `T=0.4487` $\tau=1.000$
 - `L=10.24` $\rho=0.612$ `wall=0.75`
 - `g=0.000` `stride*block=3*1`
- Temperature Convergence Profile:** A plot of `Tkin` vs. time. The y-axis is labeled `Tkin`. The x-axis has values `0.353856` and `max-min=1.599`. The plot shows a noisy signal that starts at a high value and then drops to a lower, stable value.
- Neighbors:** A row of colored circles representing neighbor counts: `neighbors: 0 1 2 3 4 5 6 7+`. Below them are the values `1.95259` and `stdev=0.591`.
- Parameters and Walls:**
 - Parameters:** Sliders for `T`, `τ` , `g`, `ρ` , and `N`. A red arrow points to the `T` slider.
 - Walls:** Checkboxes for `top`, `left`, `right`, and `bottom`.
 - Expert:** Checkboxes for `record` and `,`. A dropdown menu for `include:` is set to `Nothing`. A `cmd:` field is empty.
- Simulation Controls:**
 - `molecule size:` `Real` (dropdown)
 - `draw mode:` `Movie` (dropdown)
 - `color mode:` `Neighbors` (dropdown)
 - `simulation speed` and `measurement block` sliders.
 - `reset view` and `run` buttons.