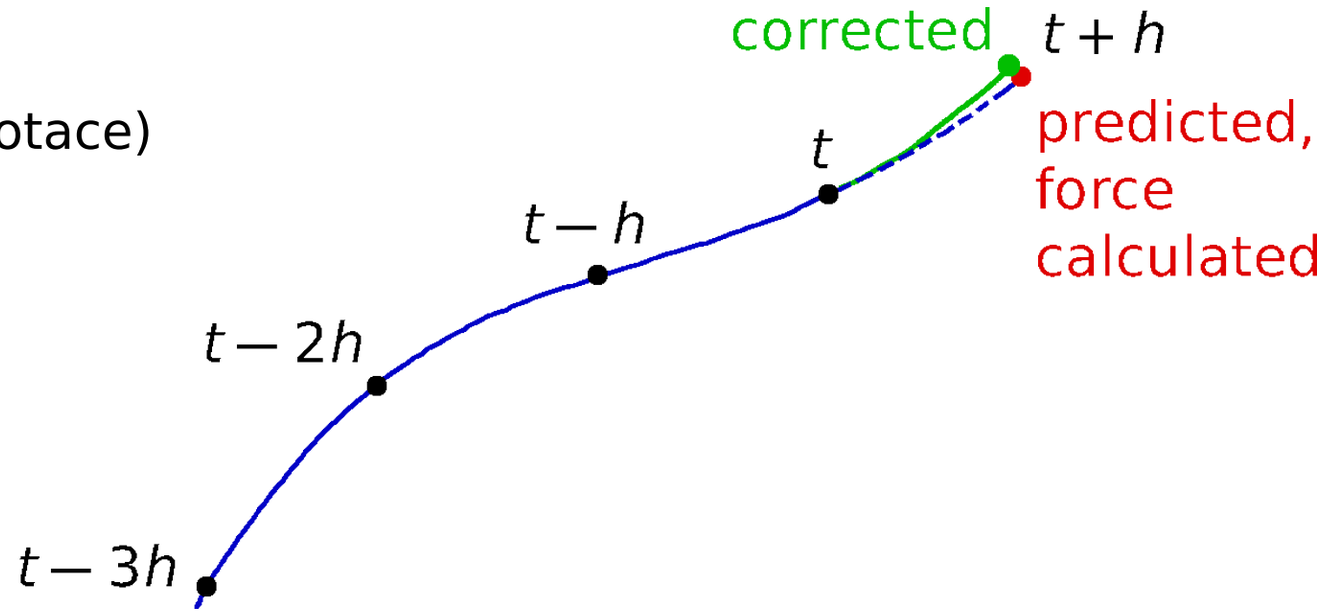
Gearovy metody

- 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* ⇒ drift celkové energie
- Vyšší řád (3+)
- Výjimečně používané pro speciální účely (rotace)



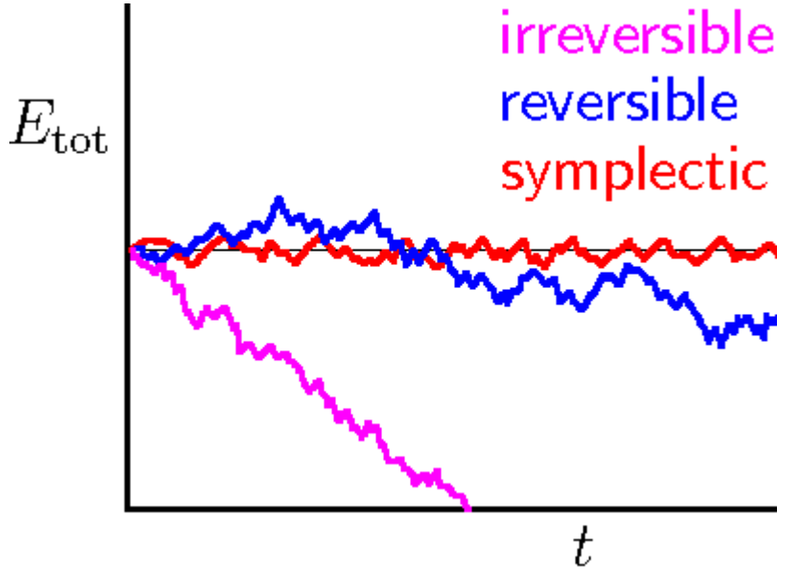
*s výjimkou nejjednodušší metody 2. řádu, která je ekvivalentní Verletově metodě

Srovnání metod

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 nevadí/není potřeba)

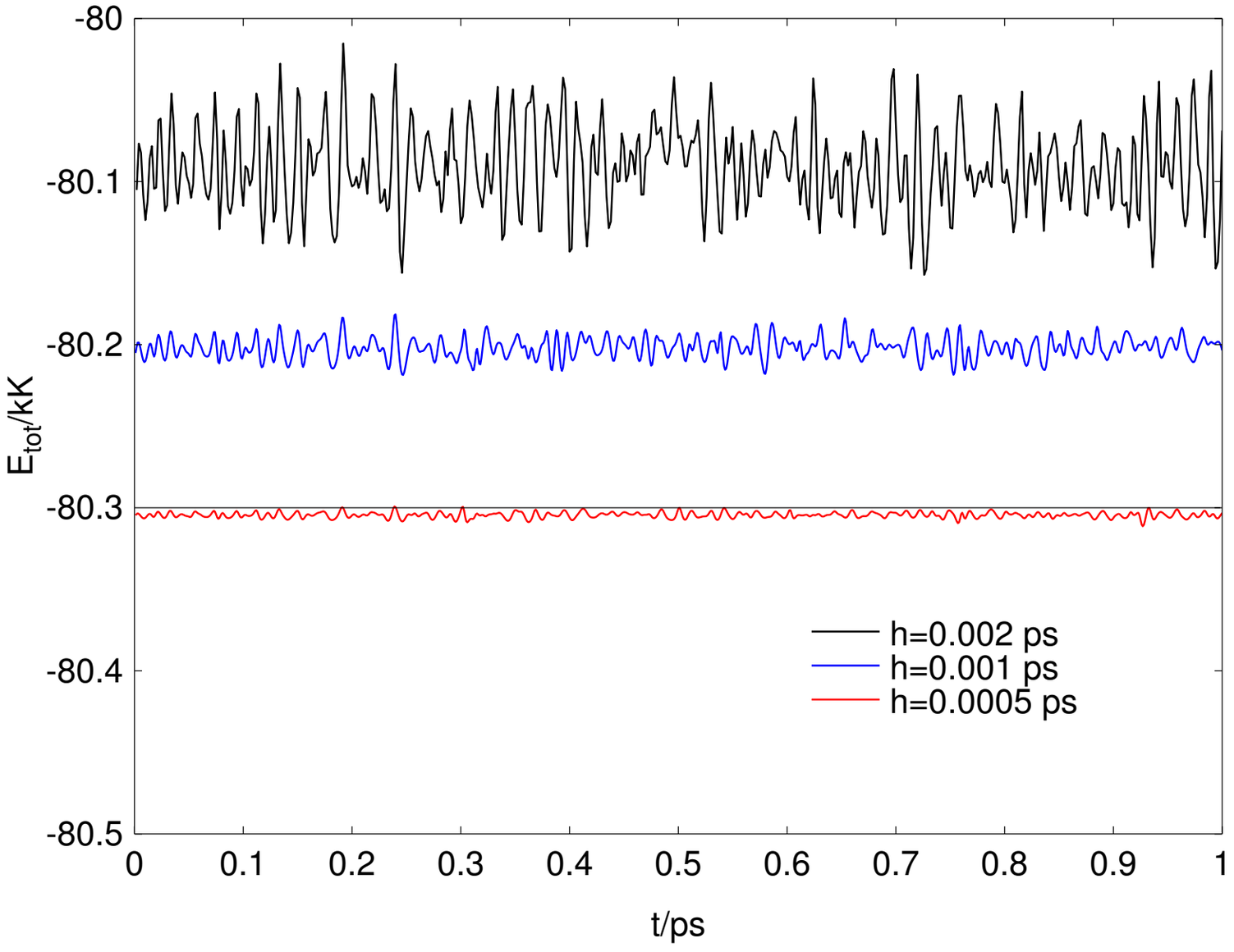
Gear, Runge–Kutta: většinou právě naopak



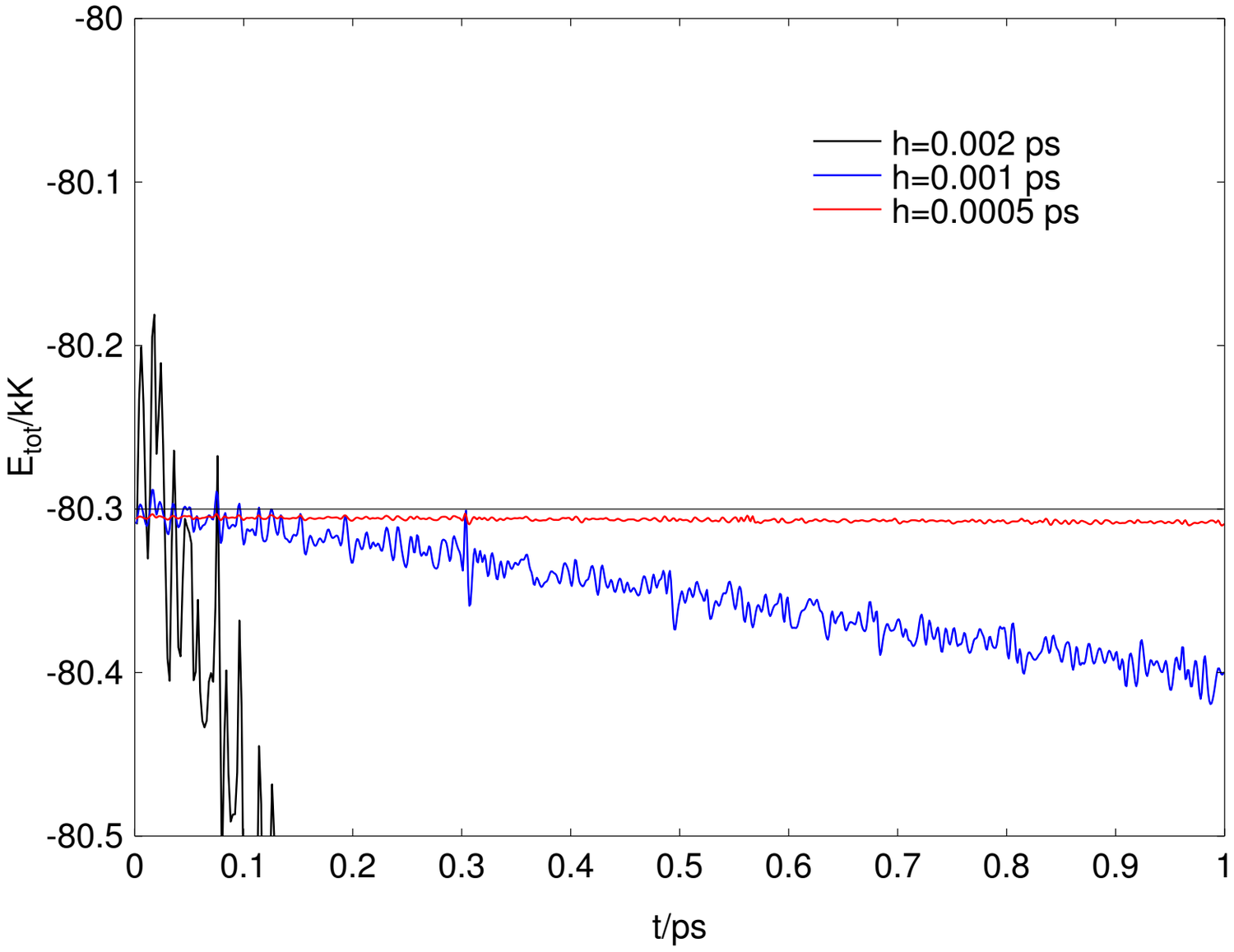
Poznámky:

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

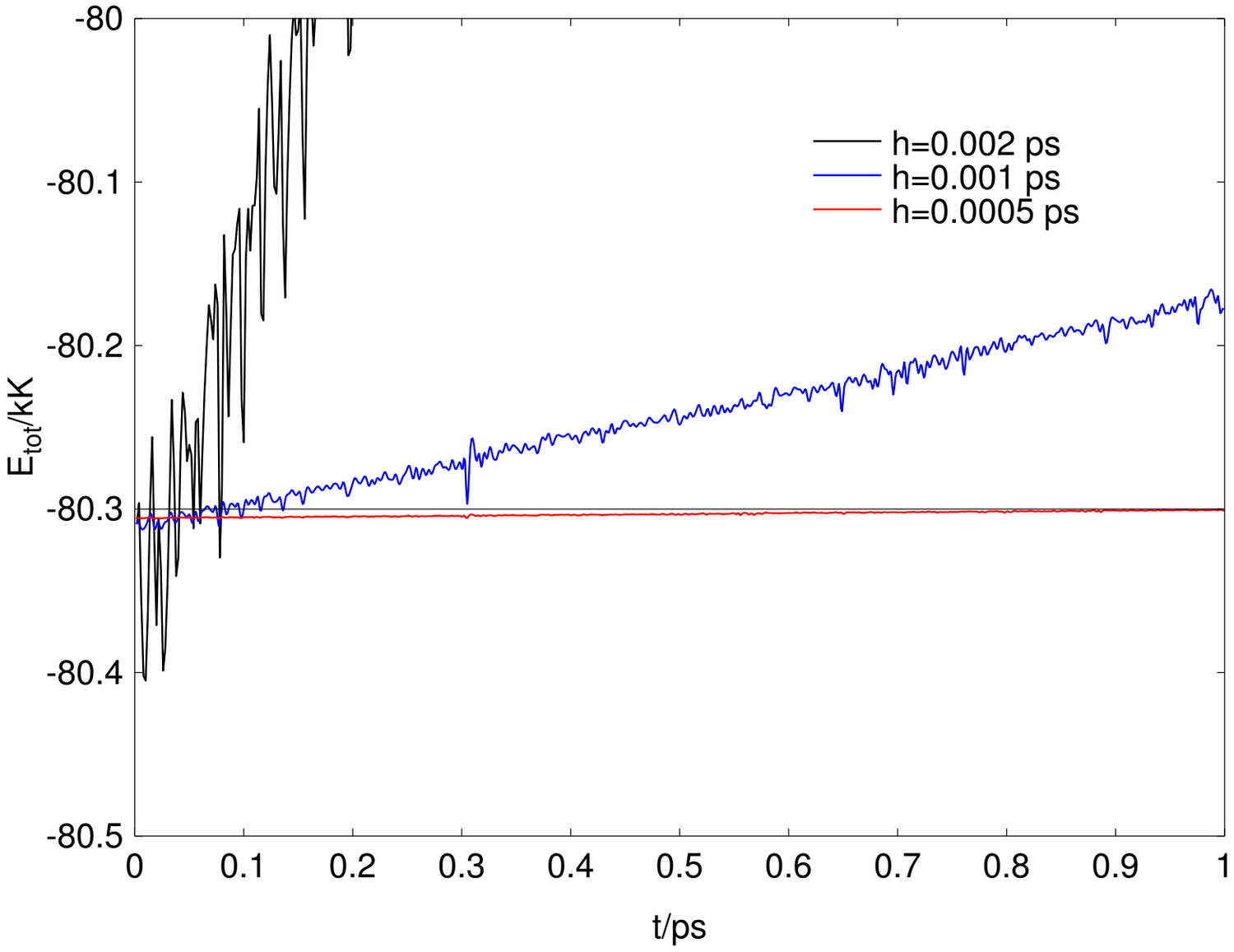
Zachování energie: Verlet



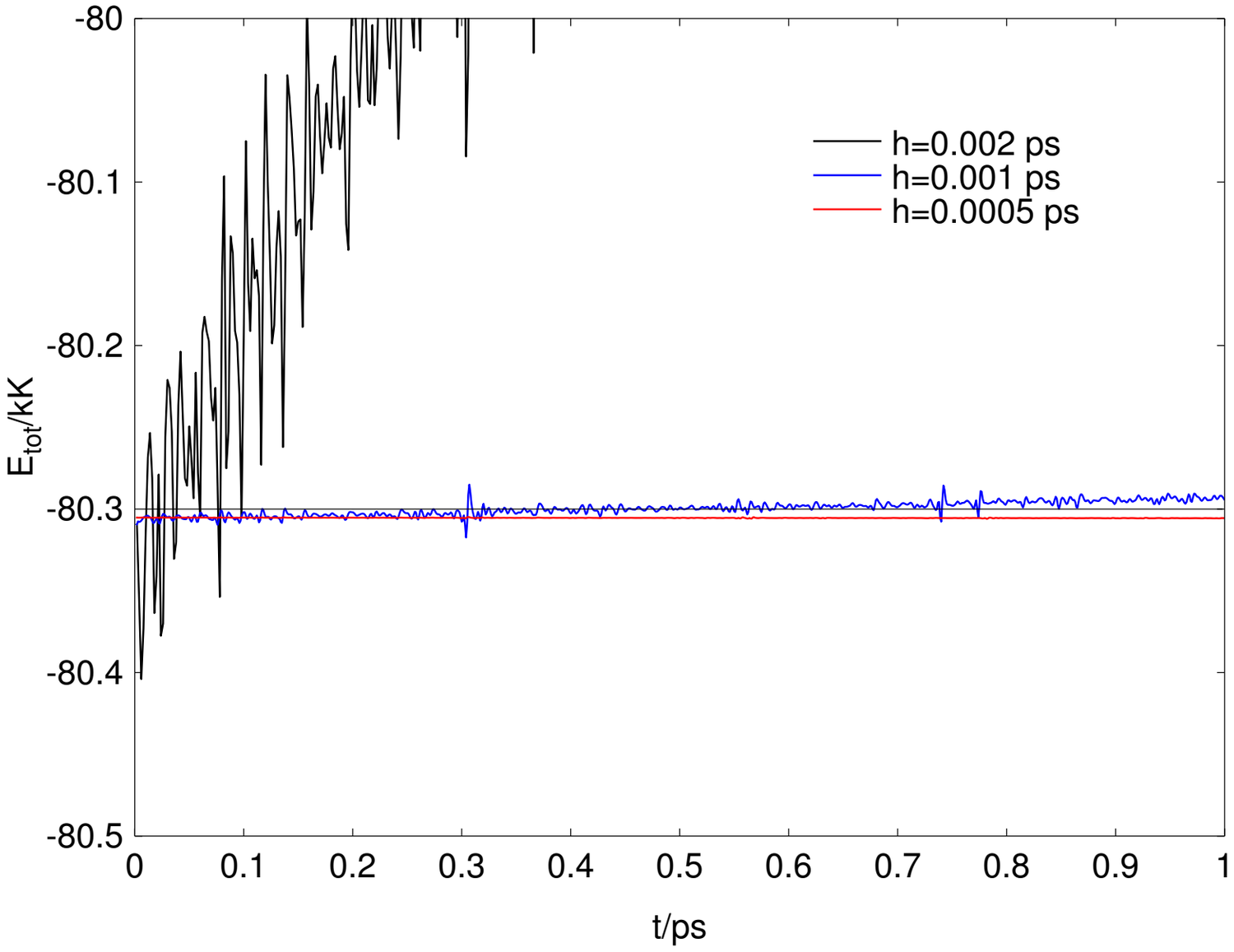
Zachování energie: Gear $M = 4$



Zachování energie: Gear $M = 5$



Zachování energie: Gear $M = 6$



Cvičení

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

$$
\begin{aligned}
k_1 &= f(x_0, y_0, y'_0), \\
k_2 &= f\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{1}{2}hy'_0 + \frac{h^2}{8}k_1, y'_0 + \frac{h}{2}k_1\right), \\
k_3 &= f\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{1}{2}hy'_0 + \frac{h^2}{8}k_2, y'_0 + \frac{h}{2}k_2\right), \\
k_4 &= f\left(x_0 + h, y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{2}k_3, y'_0 + hk_3\right), \\
y_1 = y(x_0 + h) &= y_0 + hy'_0 + \frac{h^2}{6}(k_1 + k_2 + k_3), \\
y'_1 = y'(x_0 + h) &= y'_0 + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4).
\end{aligned}
$$

Cvičení II

- 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:

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

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

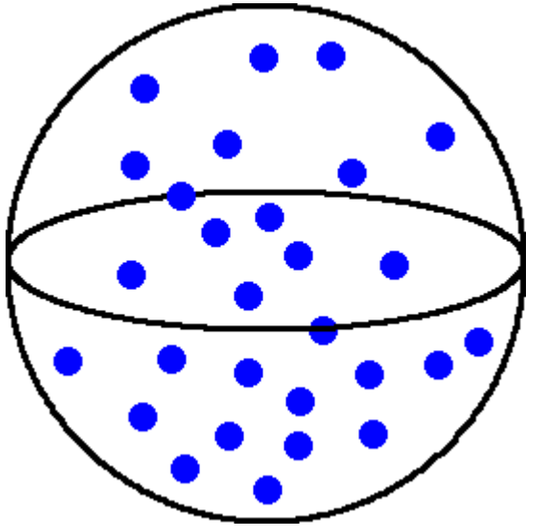
  $y(t+h) = y(t) + \frac{h}{24}[55f(t) - 59f(t-h) + 37f(t-2h) - 9f(t-3h)]$

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

Teplota

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

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



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

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:

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

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.

Konstantní teplota v MD: metody

nekanonické (nedávají přesný kanonický soubor)

* nevzorkují těžiště v periodických okrajových podmínkách

- *přeškálování rychlostí: $\vec{v}_{i,\mathrm{new}} = \vec{v}_i (T/T_{\mathrm{kin}})^{1/2}$
- *Berendsen (friction): $\vec{v}_{i,\mathrm{new}} = \vec{v}_i (T/T_{\mathrm{kin}})^{q}$, $q < 1/2$,

  což je ekvivalentní: $\ddot{\vec{r}}_i = \dfrac{\vec{f}_i}{m_i} - \eta (T_{\mathrm{kin}} - T)\dot{\vec{r}}_i, \ \eta = \dfrac{q}{Th}$

kanonické deterministické:

- *Nosé–Hoover: přidán jeden stupeň volnosti (nebo i více), střední hodnota přes něj ⇒ 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 $\boldsymbol{\pi}(\dot{x}_i) = \exp(-\dot{x}^2/2\sigma^2)/\sigma\sqrt{2\pi}, \ \sigma^2 = \left\langle \dot{x}_i^2 \right\rangle = k_{\mathrm{B}} T/m_i$
- Andersen: občas náhodně zvolenou částici (obvykle lepší)
- Langevin: malá náhodná síla + tření v každém kroku
- *Canonical sampling through velocity rescaling (Bussi, Donadio, Parrinello)

Noséův–Hooverův termostat

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

⋮

Pohybové rovnice ($\xi = \ln s$):

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

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

časová konstanta termostatu:

$$\tau = \sqrt{\frac{M_s}{f k_\mathrm{B} T}}$$

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

Srovnání termostatů

Nosé–Hoover deterministický

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

Berendsendeterministický

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

Bussi et al. (CSVR) stochastický

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

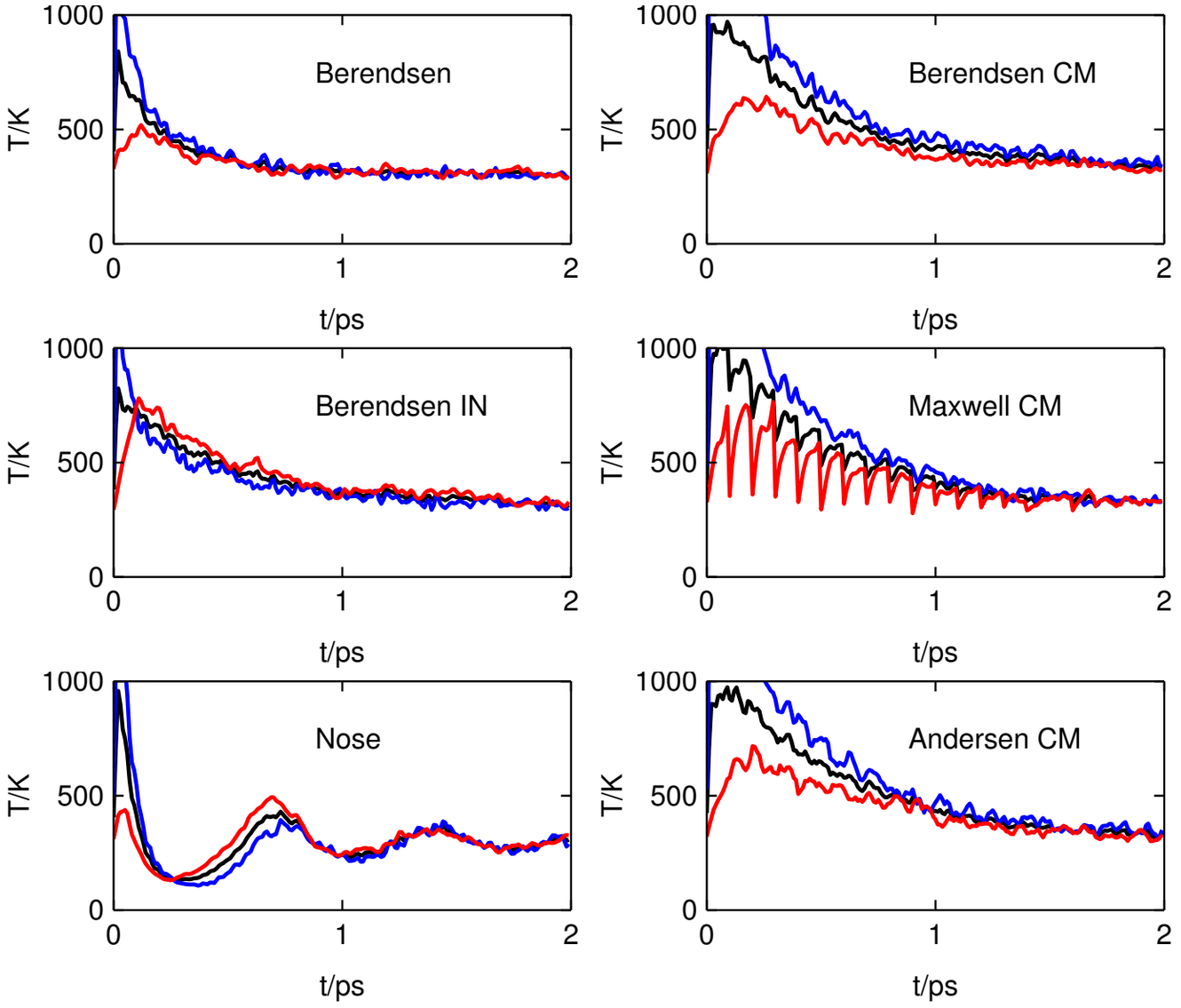
Maxwell–Boltzmann, Langevin a podobné stochastické

- ⊕ kanonický (vč. zachovávajících se veličin)
- ⊕ exponenciální relaxace
- ⊕ vzorkuje i těžiště a celkovou hybnost
- ⊖ ztracena kinetika
- ⊖ problémy u dynamiky s vazbami

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

Termostaty: aplikace na vodu

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



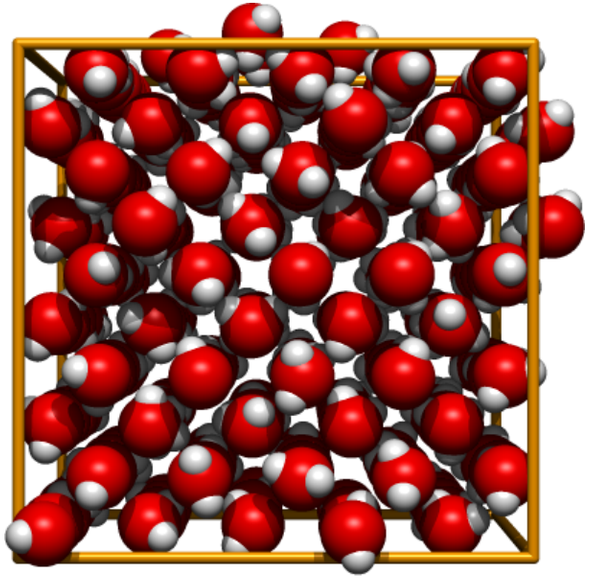
$\tau = 0.1$ ps

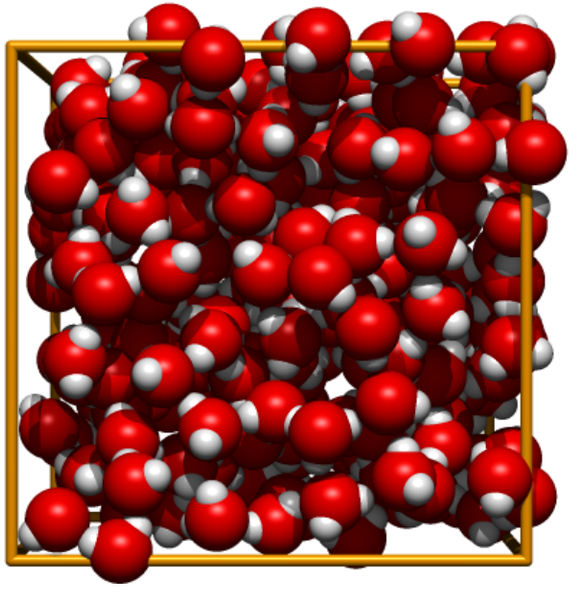
T:

— celkem

— těžiště

— rotace





Přesnost zachování energie a časový krok: NVE

Variance $E_{\mathrm{tot}} = E_{\mathrm{kin}} + E_{\mathrm{pot}} \approx$ součet N_{f} nezávislých náhodných příspěvků:

$E_{\mathrm{pot}} \equiv U(\vec{r}^N)$

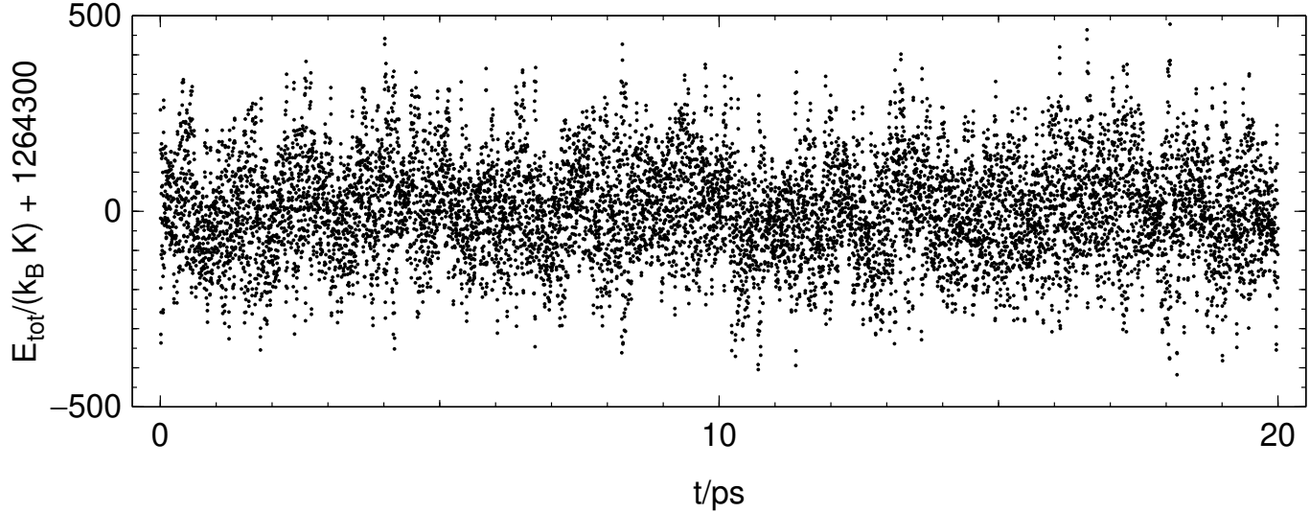
$$\mathrm{Var}\, E_{\mathrm{tot}} = N_{\mathrm{f}} \sigma_{\mathrm{f}}^2$$

N_{f} = počet stupňů volnosti
σ_{f} = "standardní odchylka celkové energie na 1 stupeň volnosti"

$\sigma_{\mathrm{f}} \propto h^2$
(Verlet je 2. řádu)

$\sigma_{\mathrm{f}}/k_{\mathrm{B}} \lessapprox$ (několik)$10^{-3}T$, za pokojové teploty: $\sigma_{\mathrm{f}}/k_{\mathrm{B}} \lessapprox 1$ K

Příklad: 267 molekul SPC/E vody, Ewaldova sumace, NVE $h = 2$ fs, 10000 kroků, SHAKE, $T \approx 298$ K, $\rho = 997\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$, leap-frog kinetická energie (viz další stránka):



$\Rightarrow \quad \sigma(E_{\mathrm{tot}}) = \sqrt{\mathrm{Var}\,(E_{\mathrm{tot}})} = k_{\mathrm{B}} \cdot 126$ K.

$N_{\mathrm{f}} = 6 \times 267 - 3 = 1599 \quad \Rightarrow \quad \sigma_{\mathrm{f}}/k_{\mathrm{B}} = \sigma(E_{\mathrm{tot}})/\sqrt{N_{\mathrm{f}}} = 3.1\,\mathrm{K} \gtrapprox 1\,\%T$: $h = 2$ fs je poněkud nepřesné
For $h = 1$ fs, očekávaná chyba $\sigma_{\mathrm{f}}/k_{\mathrm{B}} = 3.1\,\mathrm{K} \cdot (1\,\mathrm{fs}/2\,\mathrm{fs})^2 \approx 0.78\,\mathrm{K}$: $h = 1$ fs lze akceptovat

Více o kinetické energii a metodách Verletova typu

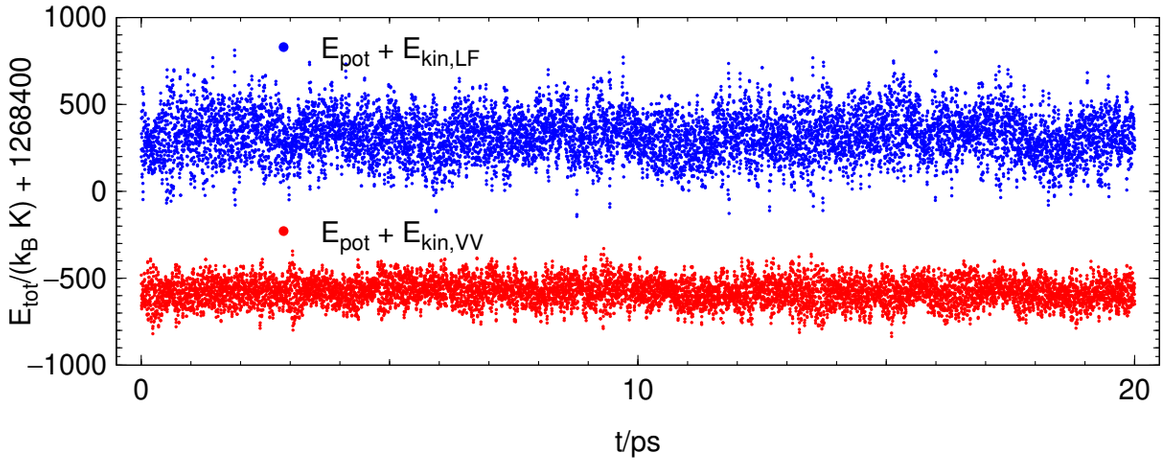
- Velocity-Verlet (VV): je přirozené spočítat kinetickou energii z dostupné rychlosti:

$$E_{\mathrm{kin,VV}} = \sum_i \frac{m_i}{2} v_i(t)^2 = \sum_i \frac{m_i}{2} \left[\frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)}{2h} \right]^2$$

- Leap-frog (LF): je přirozené využít kinetické energie spočtené v půlených časech:

$$E_{\mathrm{kin,LF}} = \sum_i \frac{m_i}{4} \left\{ v(t-h/2)^2 + v(t+h/2)^2 \right\} = \sum_i \frac{m_i}{4} \left\{ \left[\frac{\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h)}{h} \right]^2 + \left[\frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t)}{h} \right]^2 \right\}$$

- Trajektorie VV a LF jsou identické.
- T_{kin} závisí na vzorci pro kinetickou energii, E_{kin}.
- Statické veličiny na něm nezávisí.
- Chyba $E_{\mathrm{tot}} = E_{\mathrm{pot}} + E_{\mathrm{kin}}$ je menší pro VV.
- Také hodnoty kinetických veličin používajících rychlosti mohou záviset na vzorci pro rychlost.



- V některých termostatech (Nosé–Hoover, Berendsen, Bussi CSVR) závisí statické i kinetické veličiny na vzorci pro rychlost/kinetickou energii prostřednictvím T_{kin}.

Velocity-Verlet vs. leap-frog s termostatem

- SPC/E voda za pokojové teploty a tlaku
  Termostat Nosé–Hoover + TRVP, teplota z $E_{\mathrm{kin,VV}}$ nebo $E_{\mathrm{kin,LF}}$
  Sledována konvergence $h \to 0$ ($h = 2\,\mathrm{fs}$, $1\,\mathrm{fs}$, $0.5\,\mathrm{fs}$)

Pro kapalný argon a zelené veličiny, LF $\longleftrightarrow$ VV

VV konverguje rychleji pro:

- E_{tot}
- tlak
- parametry rozdělení T_{kin}:
  varianci (poněkud), špičatost (velmi)

LF konverguje rychleji pro:

- potenciální energii
- difuzivitu (z $\langle r^2 \rangle$)
- ekvipartiční chybu $\Delta T = T_{\mathrm{translace}} - T_{\mathrm{rotace}}$

Extrémy, pro $h = 2\,\mathrm{fs}$:

- Relativní chyba hustoty: VV $\leq 0.1\,\%$, LF $= 0.3\,\%$
- Relativní chyba diffusivity: VV $= 2.8\,\%$, LF $\leq 0.5\,\%$

Zdroj: originální výpočty a Kolafa, Lísal 2011

Redistribuce hmoty (mass repartitioning), ekvipartiční chyba

- *Mass repartitioning* (mass equalization) umožňuje delší časový krok.
  Souborové střední hodnoty statických veličin jsou stejné.
  Kinetické veličiny (relaxační čas, difuzivita, viskozita,. . .) se však mění.
- Ekvipartiční chyba: $\Delta T = T_{\text{translace}} - T_{\text{zbytek (rotace)}}$, vhodné pro malé molekuly.
- Testy pro vodu SPC/E, 25 °C, 997 kg m^{-3}:
  σ_{f} se počítají v NVE (10^4 kroků) a jsou vyděleny k_{B}
  ΔT se počítá v NVT (viz předchozí stránka)

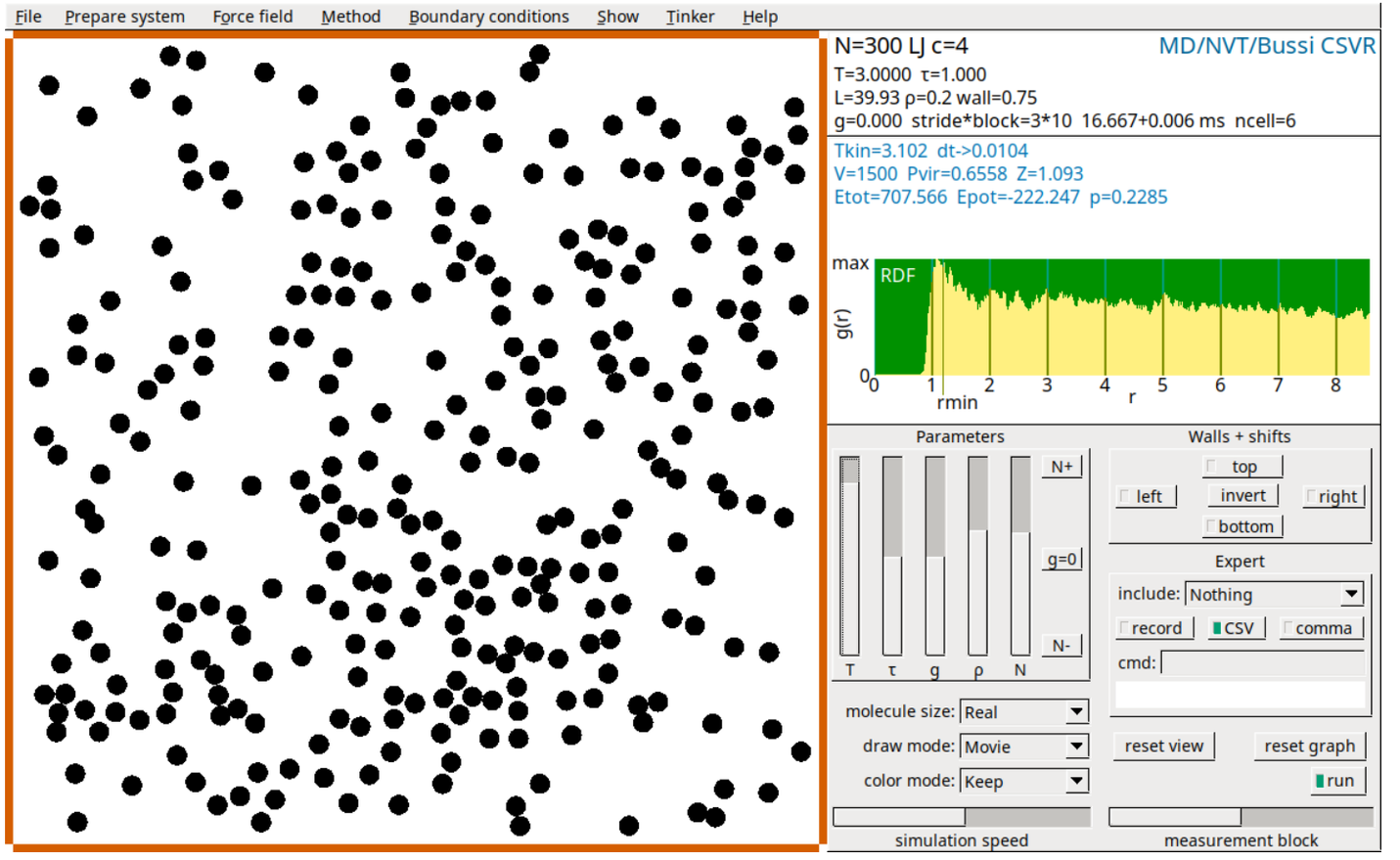
	reálné hmotnosti				H=5, O=8 g/mol	
h [fs]	$\sigma_{\text{f,VV}}$ [K]	$\sigma_{\text{f,LF}}$ [K]	ΔT_{VV} [K]	ΔT_{LF} [K]	$\sigma_{\text{f,VV}}$ [K]	$\sigma_{\text{f,LF}}$ [K]
1	0.44	0.74	0.58	−0.29	0.17	0.31
2	1.80	3.11	2.36	−1.14	0.65	1.19
3	3.94	7.17			1.45	2.81
4	7.32	12.8			2.64	5.02
5					4.20	7.87

$h = 2$ fs lze akceptovat pro vodu s ekvalizovanými hmotnostmi.

Vyzkoušejte si MD sami

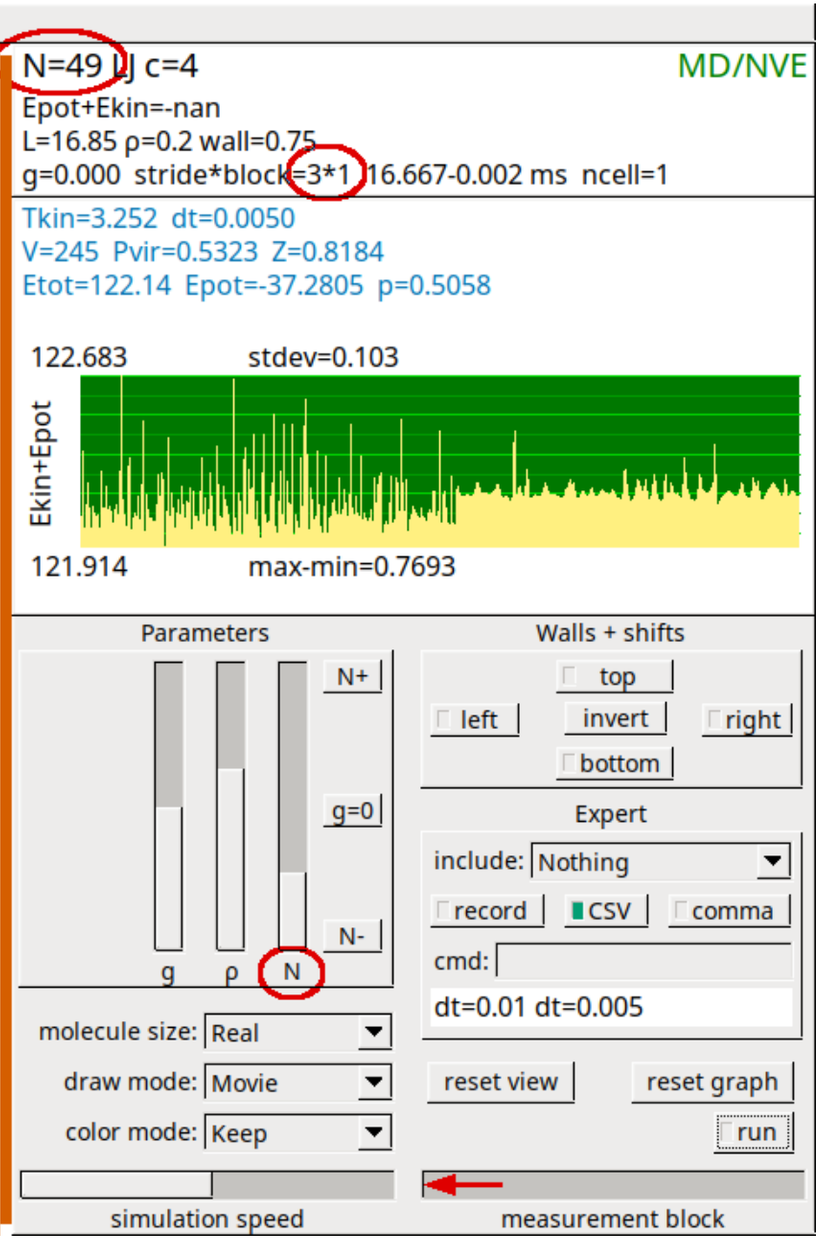
Instalace SIMOLANTa (Windows):

- Google 🔍 simolant nebo použijte odkazy:
  - https://github.com/kolafaj/SIMOLANT → executables
  - http://old.vscht.cz/fch/software/simolant
- Stáhněte `simolant-win.zip`
- Vytvořte složku a rozbalte do ní simolant.
  Nespouštějte přímo z `simolant-win.zip`
  - nefungovala by nápověda,
  - nenašli byste uložené soubory.
- Spusťte `simolant.exe`
- Také dostupný pro:
  - linux
  - MacOS (nutno zkompilovat)



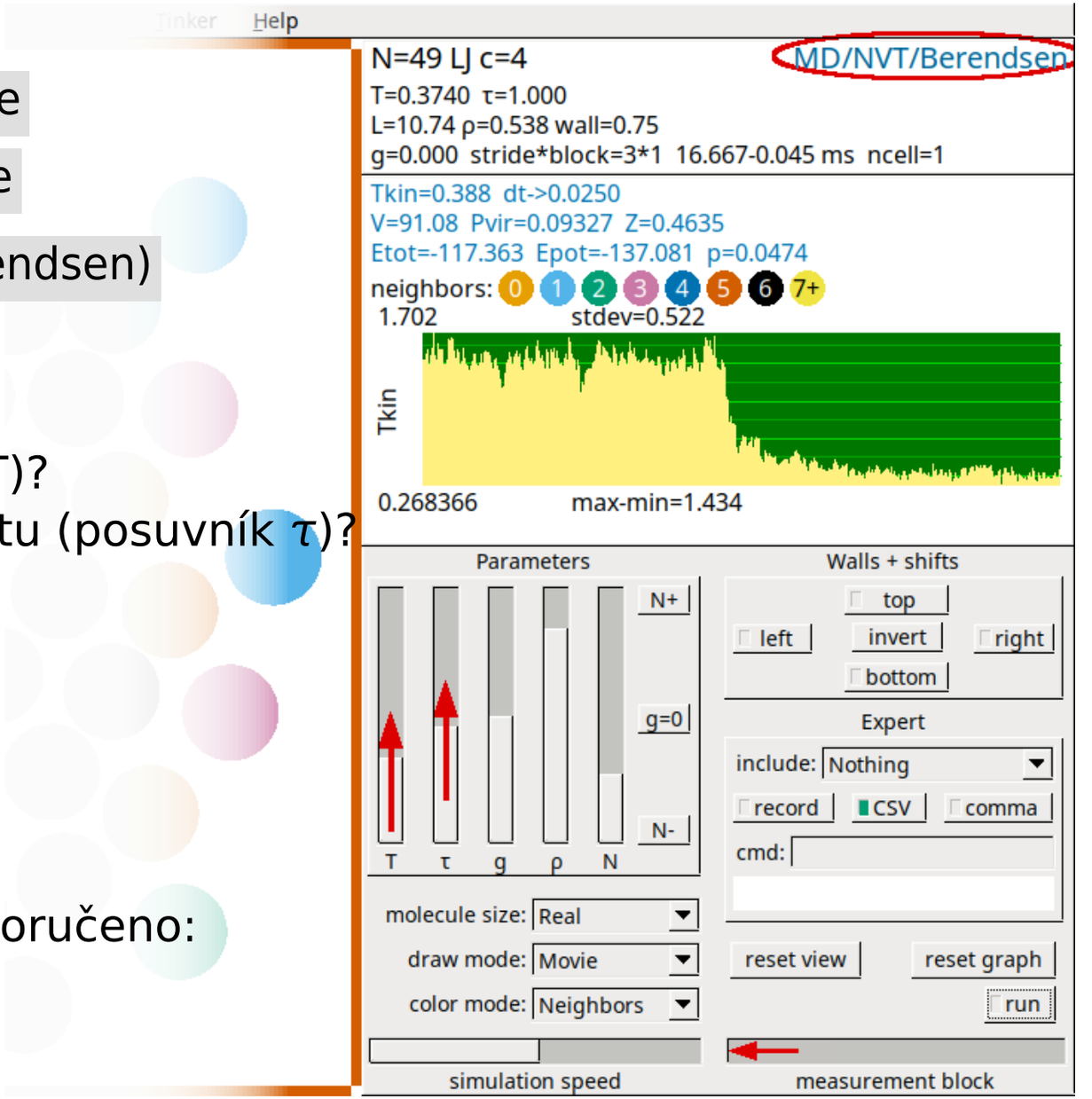
Zachování energie

- 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 zrychlení 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 MD zhavaruje a simulace přeskočí na MC
- Zkuste pro jiné podmínky (T, ρ, N) (ρ = rho = číselná hustota):
  – vraťte automatické nastavování pomocí “dt=0”
  – přepněte metodu na (třeba) Monte Carlo NVT (Metropolis)
  – přepněte zpět na Molecular dynamics (NVE)



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 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, doporučeno:
  - co nejnižší hustota (posuvník ρ)
  - draw mode: Traces
  - molecule size: Small nebo Dot