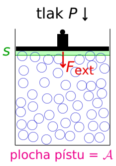
Metoda rozšířeného Lagrangiánu v MD: NPT

Přidá se další dynamická proměnná (stupeň volnosti).

Andersen: $\vec{r}_i = V^{1/3}\vec{\xi}_i \quad \dot{\vec{r}}_i = V^{1/3}\dot{\vec{\xi}}_i$

Nikoliv: $\dot{\vec{r}}_i \stackrel{?}{=} \mathrm{d}\vec{r}_i/\mathrm{d}t = \mathrm{d}(V^{1/3}\vec{\xi}_i)/\mathrm{d}t = \dot{V}V^{-2/3}\vec{\xi}_i/3 + V^{1/3}\dot{\vec{\xi}}_i$



Lagrangián $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{\xi}^N, \dot{\vec{\xi}}^N, V, \dot{V})$:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i (V^{1/3}\dot{\vec{\xi}}_i)^2 + \frac{1}{2}M_V\dot{V}^2 - U(V^{1/3}\vec{\xi}^N) - PV$$

Lagrangeovy rovnice:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}}\right) = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial q}$$

Pohybové rovnice:

$$M_V\ddot{V} = \frac{1}{3V}\left(\sum_{i=1}^{N} 2E_{\rm kin} + \vec{r}_i\cdot\vec{f}_i\right) - P \equiv P_{\rm cfg} - P$$

$$\ddot{\vec{\xi}}_i = \frac{\vec{f}_i}{V^{1/3}m_i} + \frac{2}{3}\frac{\dot{V}\dot{\vec{\xi}}_i}{V}, \quad \text{zpět v reálných proměnných:} \quad \dot{\vec{r}}_i = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}V^{1/3}\vec{\xi}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i} + \frac{\dot{V}\vec{r}_i}{V}$$

Metoda rozšířeného Lagrangiánu v MD: NPT

Zachovává se hamiltonián rozšířeného systému

$$\mathcal{H} = \sum_q \dot{q}\underbrace{\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}}}_{\text{kanonicky sdružená hybnost } p} - \mathcal{L} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{p^2}{V^{2/3}m_i} + \frac{1}{2}\frac{p_V^2}{M_V} + U(V^{1/3}\vec{\xi}^N) + PV$$
$$\equiv E_{\rm kin} + E_{\text{kin. píst}} + E_{\rm pot} + PV$$

Další metody:

- zobecnění (krystaly): Parrinello–Rahman
- Berendsenova (frikční) metoda (s termostatem kvůli disipaci)

$$\dot{V} = -\text{const}\times(P_{\rm cfg} - P)$$

- Dynamika s vazbou (constraint dynamics)

$$P = P_{\rm cfg}(\vec{\xi}^N, \dot{\vec{\xi}}^N, V, \dot{V})$$

Noséův–Hooverův termostat

Nosé původně navrhl: $\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{N}\frac{m_i}{2}s^2\dot{\vec{r}}_i'^2 - U(\vec{r}'^N) + \frac{M_s}{2}\dot{s}^2 - f'k_{\rm B}T\ln s$

„Škálujeme kinetickou energii prostřednictvím rychlostí, $\dot{\vec{r}} = s\dot{\vec{r}}'$, škálovací koeficient má kinetickou energii i potenciál"

Pohybové rovnice (proč píšeme t' – viz dále)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}(m_i s^2\dot{\vec{r}}_i') = \vec{f}_i$$
$$M_s\frac{\mathrm{d}^2 s}{\mathrm{d}t'^2} = \sum_{i=1}^{N} m_i s\dot{\vec{r}}_i'^2 - \frac{f'k_{\rm B}T}{s}$$

Hamiltonián

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i'^2}{2m_i s^2} + U(\vec{r}'^N) + \frac{p_s'^2}{2M_s} + f'k_{\rm B}T\ln s$$

Kanonicky sdružené impulsy:

$$\vec{p}_i' = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\vec{r}}_i} = m_i s^2\dot{\vec{r}}_i', \qquad p_s' = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{s}} = M_s\dot{s}$$

Noséův–Hooverův termostat

Nosé: Pro f' = počet stupňů volnosti vč. s dostaneme kanonické střední hodnoty statických veličin (ale viz níže...)

N částic v obecném konzervativním poli: $f' = 3N + 1$

Problémy: správná rychlost je $\dot{\vec{r}}_i = s\dot{\vec{r}}_i'$, při velké změně s bychom museli měnit integrační krok

Hoover: $\dot{\vec{r}}_i = s\dot{\vec{r}}_i'$ je to samé jako změna času, $\dot{\vec{r}}_i = s\mathrm{d}\vec{r}_i/\mathrm{d}t'$, tj.:

$$s\mathrm{d}t = \mathrm{d}t' \quad \text{neboli} \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'} = \frac{1}{s}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$$

čímž se vrátíme k fyzikálním (neškálovaným) rychlostem a hybnostem:

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i', \quad \dot{\vec{r}}_i \equiv \frac{\mathrm{d}\vec{r}_i}{\mathrm{d}t} = s\frac{\mathrm{d}\vec{r}_i}{\mathrm{d}t'} \equiv s\dot{\vec{r}}_i', \quad \vec{p}_i = \vec{p}_i'/s, \quad p_s = p_s'/s$$

Pohybové rovnice:

$$m_i\frac{1}{s}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}s\dot{\vec{r}}_i = \frac{m_i}{s}[\dot{s}\dot{\vec{r}}_i + s\ddot{\vec{r}}_i] = \vec{f}_i$$
$$M_s\frac{1}{s}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{1}{s}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}s = \frac{M_s}{s}\left[\left(\frac{\ddot{s}}{s}\right) - \left(\frac{\dot{s}}{s}\right)^2\right] = \frac{1}{s}\left(\sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\vec{r}}_i^2 - fk_{\rm B}T\right)$$

Noséův–Hooverův termostat

Další prakticky užitečný trik: $\xi = \ln s$. Pak:

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

časová konstanta termostatu:

$$\tau = \sqrt{\frac{M_s}{fk_{\rm B}T}}$$

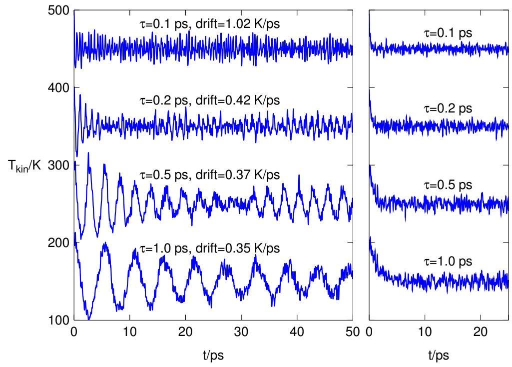
Zachovává se energie (není to Hamiltonián, protože není funkcí souřadnic a sdružených hybností), lze dokázat výpočtem časové derivace:

$$E_{\text{Nosé–Hoover}} = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m_i\dot{r}_i^2 + U + fk_{\rm B}T\left[\xi + \frac{\tau^2\dot{\xi}^2}{2}\right] = \text{const}$$

Hoover ukázal, že rovnice dávají kanonické rozložení pravděpodobností pro f = počet stupňů volnosti (bez ξ nebo s)

N částic v obecném konzervativním poli: $f = 3N$

Nosé–Hoover Berendsen



Nosé–Hoover: odvození I

Problém škálování času ($\dot{r} = s\dot{r}'$ tj. $\mathrm{d}t = \mathrm{d}t'/s$)

$$\langle A\rangle = \frac{\int_{t_0}^{t_1}A(t)\mathrm{d}t}{\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t} = \frac{\int_{t_0}^{t_1}A(t)\mathrm{d}t'/s}{\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t'/s} = \frac{\langle A/s\rangle'}{\langle 1/s\rangle'}$$

Střední hodnota přes nadplochu $\mathcal{H} = E$:

$$\langle A\rangle = \frac{\langle A/s\rangle'}{\langle 1/s\rangle'} = \frac{\int\frac{A}{s}\mathrm{d}p_s'\mathrm{d}\vec{p}'^N\mathrm{d}s\mathrm{d}\vec{r}'^N\delta(\mathcal{H}-E)}{\int\frac{1}{s}\mathrm{d}p_s'\mathrm{d}\vec{p}'^N\mathrm{d}s\mathrm{d}\vec{r}'^N\delta(\mathcal{H}-E)}$$

Nosé: odvození II

Integrovat budeme přes $\vec{p}$, nikoliv $\vec{p}'$.

Po transformaci $\mathrm{d}\vec{p}_i' = s^3\mathrm{d}\vec{p}_i$ dostaneme:

$$\langle A\rangle = \frac{\int As^{f-1}\mathrm{d}p_s'\mathrm{d}\vec{p}^N\mathrm{d}s\mathrm{d}\vec{r}^N\delta\left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} + fk_{\rm B}T\ln s - E\right)}{\int s^{f-1}\mathrm{d}p_s'\mathrm{d}\vec{p}^N\mathrm{d}s\mathrm{d}\vec{r}^N\delta\left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} + fk_{\rm B}T\ln s - E\right)}$$

Kde jsme označili:

$$\mathcal{H}_0(\vec{p}^N, \vec{r}^N) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}^N)$$

a kde počet stupňů volnosti je $f = 3N$.

(Pokud se něco, např. celková hybnost, zachovává, platí $f < 3N$ a musíme si pomoci substitucí.)

Nosé: odvození III

Nejprve budeme integrovat přes s. Použijeme vzorec:

$$\delta(F(s)) = \sum_{s_0, F(s_0)=0}\frac{\delta(s - s_0)}{|F'(s_0)|}$$

Tedy potřebujeme kořeny argumentu $\delta()$; je jen jeden:

$$s_0 = \exp\left[-\frac{1}{fk_{\rm B}T}\left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} - E\right)\right], \qquad F'(s_0) = \frac{fk_{\rm B}T}{s_0}$$

Po integraci dostaneme

$$\langle A\rangle = \frac{\int A\mathrm{d}p_s'\mathrm{d}\vec{p}^N\mathrm{d}\vec{r}^N\exp\left[-\frac{f}{fk_{\rm B}T}\left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} - E\right)\right]}{\int\mathrm{d}p_s'\mathrm{d}\vec{p}^N\mathrm{d}\vec{r}^N\exp\left[-\frac{f}{fk_{\rm B}T}\left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} - E\right)\right]}$$

Nosé: odvození IV

Nyní vyintegrujeme přes $\mathrm{d}p_s'$ a pokrátíme, co se dá:

$$\langle A\rangle = \frac{\int A\mathrm{d}\vec{p}^N\mathrm{d}\vec{r}^N\exp(-\mathcal{H}_0/k_{\rm B}T)}{\int\mathrm{d}\vec{p}^N\mathrm{d}\vec{r}^N\exp(-\mathcal{H}_0/k_{\rm B}T)}$$

Cvičení: termostaty

- při simulaci kapalné SPC/E vody porovnejte následující termostaty:
  – Berendsen
  – Nosé–Hoover
  – Andersen (pro těžiště molekul)
  – Maxwell (pro těžiště molekul)

Lze použít verzi s useknutou elektrostatikou (rychlejší než Ewald) cookce

Soubory naleznete v /home/guest/termostaty.zip:

```
guest@403-a324-01:~/VY$ unzip ../termostaty.zip
```

`spce.ble` = definice silového pole modelu SPC/E
`water.def` = parametry simulace

- Pro start simulace použijte Berendsenův termostat a výchozí metodu Verlet+Shake:

```
guest@403-a324-01:~/VY$ cookce spce water -s
thermostat="Berendsen"
init="crystal";
```

  Simulaci stopněte pomocí Ctrl-C při teplotě okolo 500 K

Cvičení: termostaty

- Nyní zkoušejte termostaty (kde `-w0` zabrání zapsání konečné konfigurace):

```
guest@403-a324-01:~/VY$ cookce spce water -s -w0
tau.T=...
thermostat="..."
```

Nosé–Hoover kombinovaný s Verlet+Shake používá prediktor rychlostí (jsou i jiné možnosti. . .)

S Berendsenovým a Noséovým–Hooverovým termostatem můžete zkusit i Gearovu integraci (Gear 4. řádu = volba `-m4`), např.:

```
guest@403-a324-01:~/VY$ cookce spce water -m4 -s -w0
thermostat="Nose-Hoover"
```

Pro termostaty `"Andersen"` a `"Maxwell"` je Gearova metoda méně přesná (členy vyššího řádu jsou nesprávné)

- Po odsimulování několika málo ps si prohlédněte konvergenční profil teplot:

```
guest@403-a324-01:~/VY$ showcp -p water Tkin
```

  (bílá = celková T_{kin}, žlutá = rotační, azurová = translační)