

Metoda rozšířeného Lagrangiánu v MD: NPT

+ 1/12
s11

Přidá se další dynamická proměnná (stupeň volnosti).

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

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

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

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

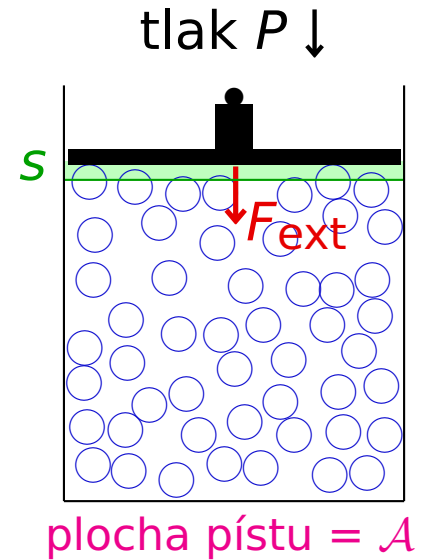
Lagrangeovy rovnice:

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

Pohybové rovnice:

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

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



Zachovává se hamiltonián rozšířeného systému

kanonicky sdružená hybnost p

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

Další metody:

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

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

- Dynamika s vazbou (constraint dynamics)

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

Nosé původně navrhl:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{r}}_i'^2 - U(\vec{r}'^N) + \frac{M_s}{2} \dot{s}^2 - f' k_B T \ln s$$

„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)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt'}(m_i s^2 \dot{\vec{r}}_i') &= \vec{f}_i \\ M_s \frac{d^2 s}{dt'^2} &= \sum_{i=1}^N m_i s \dot{\vec{r}}_i'^2 - \frac{f' k_B T}{s} \end{aligned}$$

Hamiltonián

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

Kanonicky sdružené impulsy:

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

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, $\dot{\vec{r}}_i = s d\vec{r}_i/dt'$, tj.:

$$s dt = dt' \quad \text{neboli} \quad \frac{d}{dt'} = \frac{1}{s} \frac{d}{dt}$$

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

$$\vec{r}_i = \vec{r}'_i, \quad \dot{\vec{r}}_i \equiv \frac{d\vec{r}_i}{dt} = s \frac{d\vec{r}_i}{dt'} \equiv s\dot{\vec{r}}'_i, \quad \vec{p}_i = \vec{p}'_i/s, \quad p_s = p'_s/s$$

Pohybové rovnice:

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

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

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

časová konstanta termostatu:

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

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

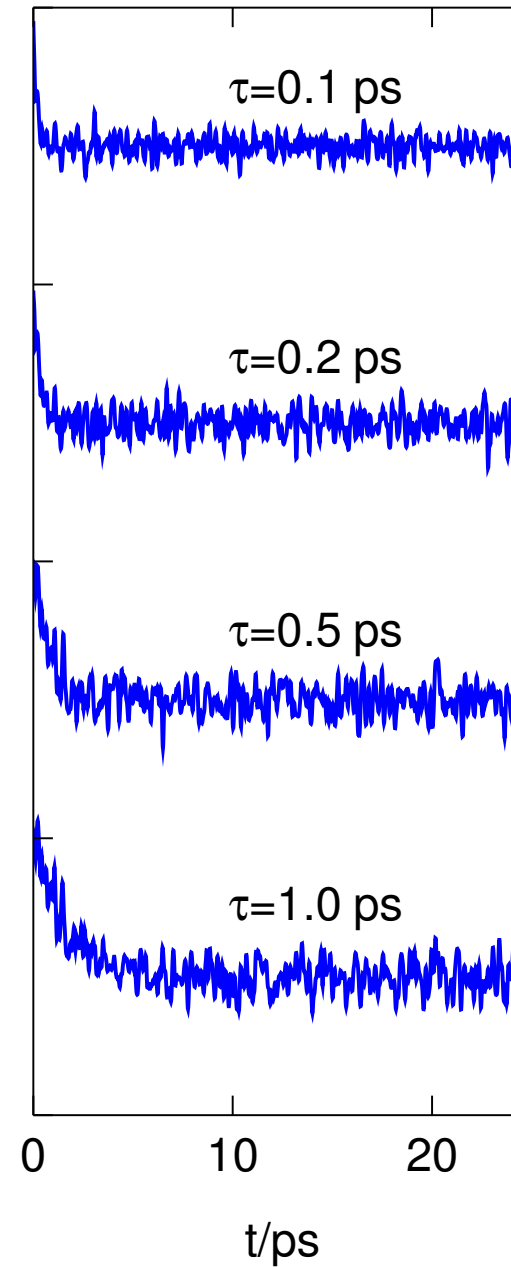
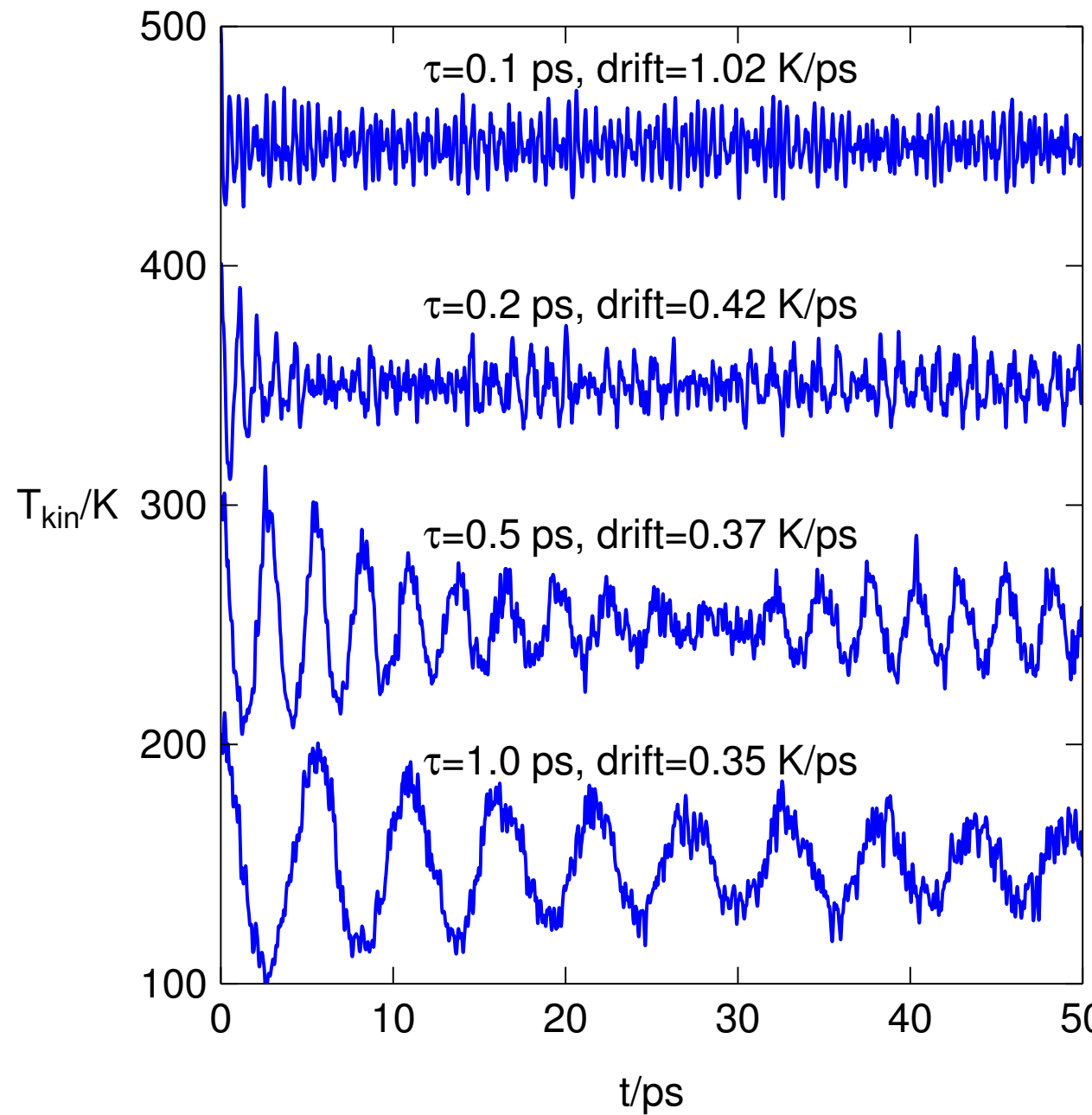
$$E_{\text{Nosé–Hoover}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 + U + fk_B T \left[\xi + \frac{\tau^2 \dot{\xi}^2}{2} \right] = \text{const}$$

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



Problém škálování času ($\dot{r} = s\dot{r}'$ tj. $dt = dt'/s$)

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

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

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

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

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

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

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.)

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:

$$s_0 = \exp \left[-\frac{1}{fk_{\text{BT}}} \left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} - E \right) \right], \quad F'(s_0) = \frac{fk_{\text{BT}}}{s_0}$$

Po integraci dostaneme

$$\langle A \rangle = \frac{\int Adp_s' d\vec{p}^N d\vec{r}^N \exp \left[-\frac{f}{fk_{\text{BT}}} \left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} - E \right) \right]}{\int dp_s' d\vec{p}^N d\vec{r}^N \exp \left[-\frac{f}{fk_{\text{BT}}} \left(\mathcal{H}_0 + \frac{p_s'^2}{2M_s} - E \right) \right]}$$

Nyní vyintegrujeme přes dp'_s a pokrátíme, co se dá:

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

● 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

- 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)