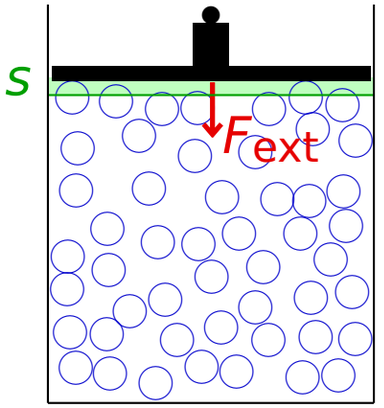
Metoda rozšířeného Lagrangiánu v MD: NPT

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

tlak $P \downarrow$



plocha pístu = $\mathcal{A}$

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:

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

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

Metoda rozšířeného Lagrangiánu v MD: NPT

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)

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

Noséův–Hooverův termostat

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

„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)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}(m_i s^2 \dot{\vec{r}}_i') = \vec{f}_i$$

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

Hamiltonián

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

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:

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

Pohybové rovnice:

$$m_i\frac{1}{s}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}s\dot{\vec{r}}_i = \frac{m_i}{s}[\dot{s}\dot{\vec{r}}_i + s\ddot{\vec{r}}] = \vec{f}_i$$

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

Noséův–Hooverův termostat

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

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

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

časová konstanta termostatu:

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

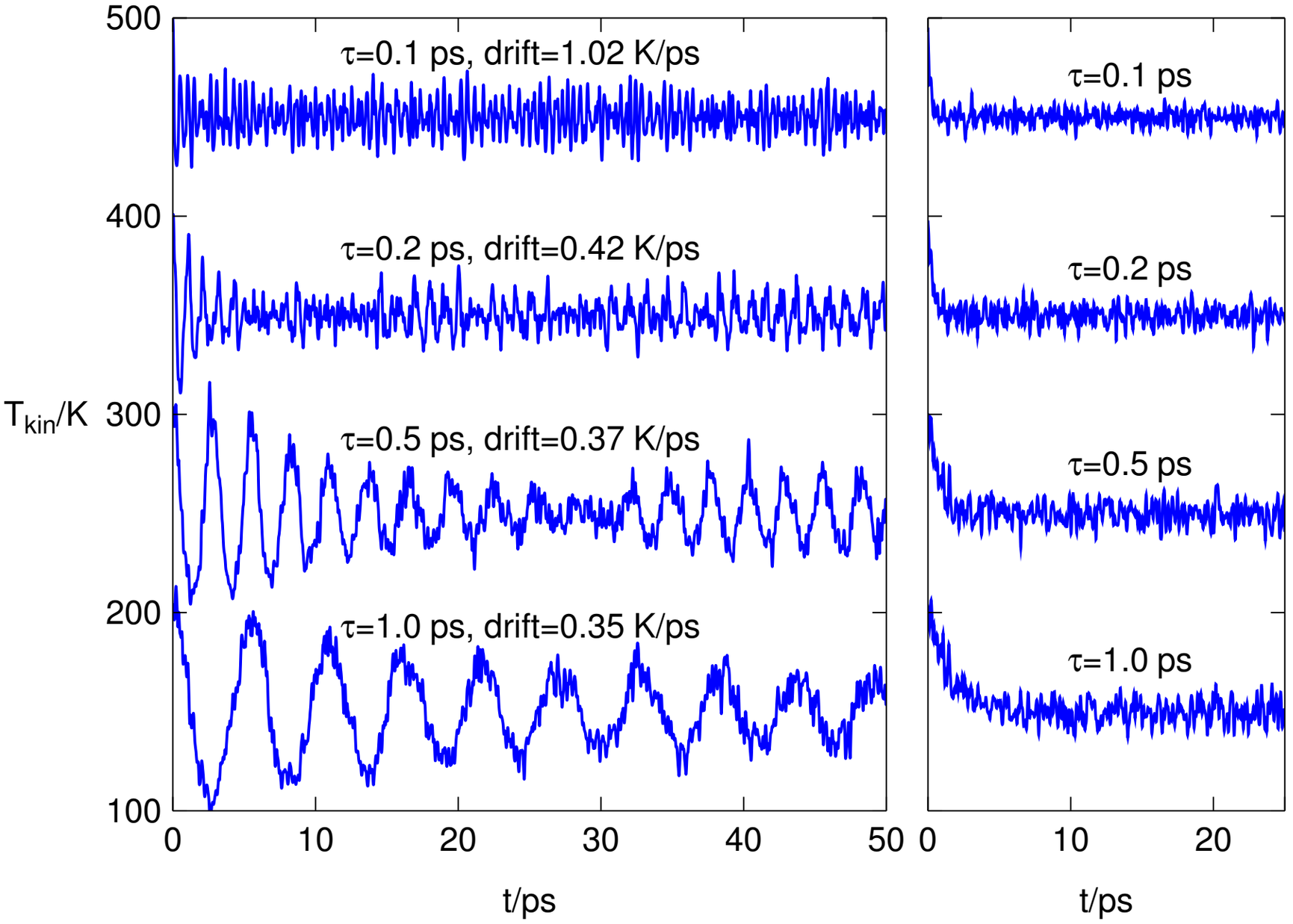
Zachovává se energie (není to Hamiltonián, protože není funkcí souřadnic a sdružených hybností), lze dokázat výpočtem časové derivace:

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

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:

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

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:

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

Po integraci dostaneme

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

Nosé: odvození IV

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

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