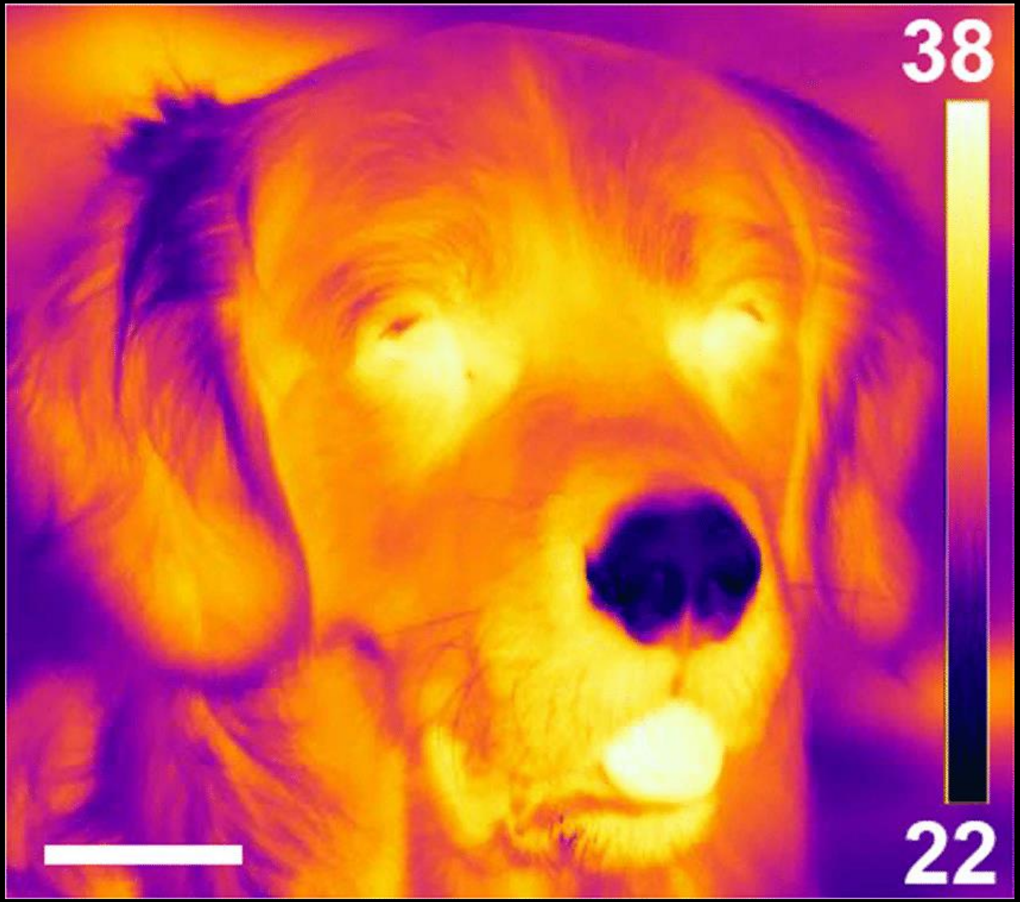
Symulacje komputerowe w fizyce



15-16.11.2022

Wykład 6: Termostaty

W ostatnim odcinku...

- Jak dowiedzieć się czegoś pożytecznego z danych MD?

- temperatura:

$$\mathcal{T} = \frac{2}{3Nk_B}K \qquad T = < \mathcal{T} >$$

- ciśnienie:

$$\mathcal{P} = \frac{Nk\mathrm{T}}{V} + \frac{1}{3V}\sum_{\text{pary i,j}} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \qquad p = < \mathcal{P} >$$

Jak utrzymać stałą temperaturę?

Po co nam to?

- Eksperymenty zwykle są przeprowadzane w warunkach stałej temperatury i ciśnienia.
- Parametry ewolucji znamy dopiero po przeprowadzeniu symulacji.
- W zespole mikrokanonicznym wszystko trudniej policzyć.

Problem: termostaty zmieniają dynamikę układu!

Bezpośrednie skalowanie prędkości?

Spróbujmy wymusić określoną wartość *chwilowej* temperatury ($\mathcal{T}$) za pomocą takiego przeskalowania pędów w każdym kroku czasowym, aby energia kinetyczna (K) miała ustaloną wartość:

$$\mathbf{p}' = \lambda \mathbf{p}$$

gdzie λ jest wybrana tak, aby: $\sum \frac{(\lambda \mathbf{p}_i')^2}{m} = 3Nk\mathcal{T}$

Nieciągła dynamika!

Sprytniej: termostat izokinetyczny

Aby spełnić warunek K = const

$$K = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = const$$

$$\frac{dK}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i}{m} = 0$$

zmienimy równania ruchu dodając człon tłumienia:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m$$
$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \lambda \mathbf{p}$$

współczynnik oporu

$$\frac{dK}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot (\mathbf{F}_i - \lambda \mathbf{p}_i) \equiv 0 \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \frac{\sum \frac{1}{m_i} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{F}_i}{\sum \frac{1}{m_i} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}$$

Implementacja: żabka + termostat

D. Brown & JHR Clarke, Mol. Phys., 51, 1243 (1984)

Równania:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i$$
$$\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i / m_i - \lambda \mathbf{v}_i$$

λ odpowiednio wybrana aby zagwarantować stałość $\mathcal{T}$

Spróbujmy wstawić to do żabki:

$$\mathbf{v}_i(t+\delta t/2) = \mathbf{v}_i(t-\delta t/2) + \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\right)\delta t - \lambda \mathbf{v}_i(t)\delta t$$

$$\mathbf{r}_i(t+\delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t+\delta t/2)\delta t$$

potrzebujemy v(t)!

Żabka + termostat (2)

Aby wyliczyć v(t) robimy pół kroku (dla układu swobodnego - bez siły oporu):

$$\mathbf{v}_i^u(t) = \mathbf{v}_i(t - \delta t/2) + \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\right)\frac{\delta t}{2}$$

Prędkość układu z oporem (termostatowanego) spełnia:

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t - \delta t/2) + \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\right)\frac{\delta t}{2} - \lambda \mathbf{v}_i(t)\frac{\delta t}{2} = \mathbf{v}_i^u(t) - \lambda \mathbf{v}_i(t)\frac{\delta t}{2}$$

Związek między prędkością układu swobodnego i termostatowanego :

$$\mathbf{v}_i(t) = \left(1 + \lambda\frac{\delta t}{2}\right)^{-1} \mathbf{v}_i^u(t) \equiv \eta \mathbf{v}_i^u(t)$$

Podnosząc do kwadratu i sumując po cząstkach:

$$\underbrace{\sum_i m_i\left(\mathbf{v}_i(t)\right)^2}_{3Nk_BT_{ext}} = \eta^2 \underbrace{\sum_i m_i\left(\mathbf{v}_i^u(t)\right)^2}_{3Nk_B\mathcal{T}} \quad \Longrightarrow \quad \eta = \sqrt{\frac{T_{ext}}{\mathcal{T}}}$$

Żabka + termostat (3)

Wracając do żabki :

$$\mathbf{v}_i(t+\frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t-\frac{\delta t}{2}) + \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\right)\delta t - \lambda \mathbf{v}_i(t)\delta t$$

$$\eta = \left(1 + \lambda\frac{\delta t}{2}\right)^{-1}$$

$$\lambda\delta t = 2(\eta^{-1} - 1)$$

$$|\cdot \eta$$

$$\lambda\delta t\,\eta = 2(1-\eta)$$

i wykorzystując:

$$\mathbf{v}_i(t) = \eta\mathbf{v}_i^u(t) = \eta\left(\mathbf{v}_i(t-\delta t/2) + \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\right)\frac{\delta t}{2}\right)$$

dostajemy:

$$\mathbf{v}_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t-\frac{\delta t}{2}\right) + \left(\frac{\mathbf{F}\ (t)}{m}\right)\delta t - \lambda\delta t\,\eta\left(\mathbf{v}_i(t-\delta t/2) + \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\right)\frac{\delta t}{2}\right)$$

Ostatecznie:

$$\mathbf{v}_i(t+\delta t/2) = (2\eta - 1)\mathbf{v}_i(t-\delta t/2) + \eta\left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\right)\delta t$$

Żabka + termostat: podsumowanie

D. Brown & JHR Clarke, Mol. Phys., 51, 1243 (1984)

1. Wykonaj pół kroku (bez siły oporu)

$$\mathbf{v}^u(t) = \mathbf{v}(t - \delta t/2) + \left(\frac{\mathbf{F}(t)}{m}\right)\frac{\delta t}{2}$$

2. Oblicz chwilową temperaturę

$$\mathcal{T}(t) = \frac{1}{3Nk_B}\sum_{i=1}^{N} m_i(\mathbf{v}_i^u(t))^2 = \frac{2}{3Nk_B}K^u$$

3. Oblicz współczynnik η

$$\eta = \sqrt{\frac{T_{ext}}{\mathcal{T}}}$$

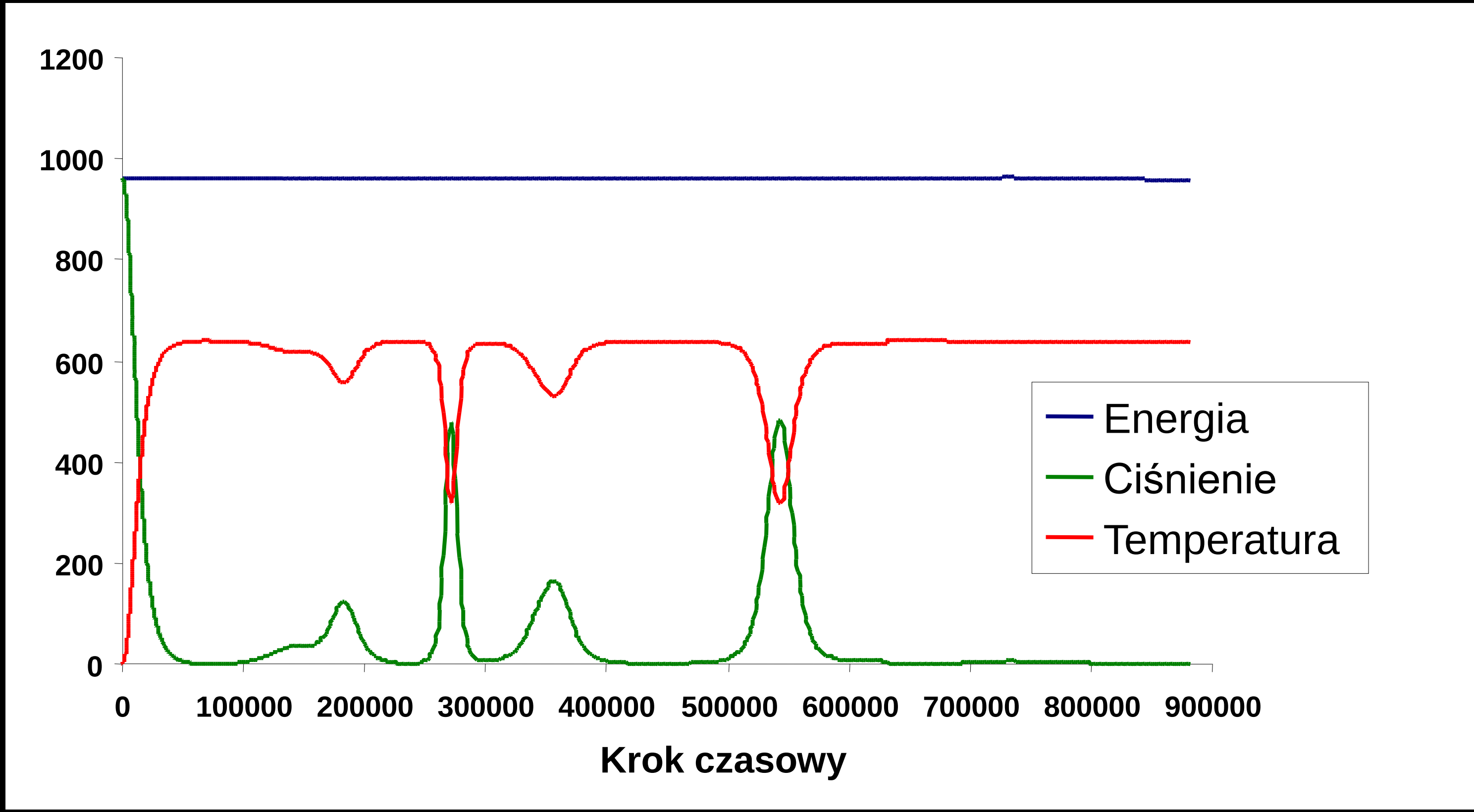
4. Dokończ krok

$$\mathbf{v}(t + \delta t/2) = (2\eta - 1)\mathbf{v}(t - \delta t/2) + \eta\left(\frac{\mathbf{F}(t)}{m}\right)\Delta t$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \delta t/2)\Delta t$$

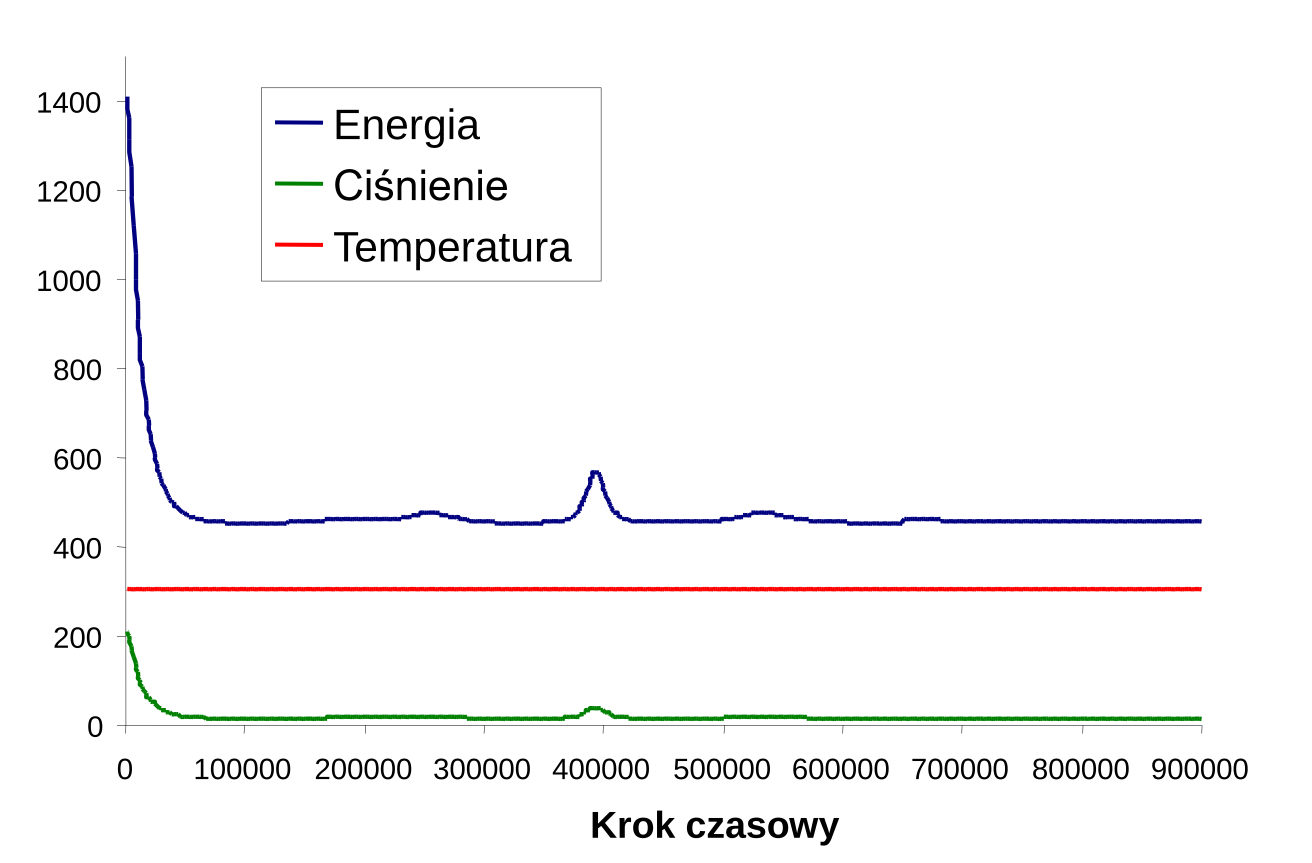
Przykład

10 atomów w komórce periodycznej oddziałujących siłami Lennarda-Jonesa (symulowane za pomocą algorytmu żabki)



Przykład

Ten sam układ ale z temperaturą utrzymywaną na poziomie 300K za pomocą termostatu izokinetycznego



Trzyma temperaturę, ale...

Czy Boltzmann byłby z tego algorytmu zadowolony?

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} ?$$

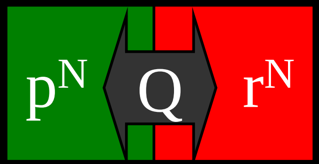
Fluktuacje!

Właściwe próbkowanie rozkładu kanonicznego musi dopuszczać fluktuacje chwilowej temperatury:

- chwilowa temperatura jest proporcjonalna do K

$$k\mathcal{T} = \frac{1}{3N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m} = \frac{2}{3N}K$$

- energia powinna fluktuować pomiędzy K i U



- właściwa wariancja temperatury chwilowej może być wyliczona...

$$\frac{\sigma_{\mathrm{T}}^2}{\langle \mathrm{T}\rangle^2} = \frac{2}{3N}$$

Fluktuacje – cd.

Ale, w przypadku termostatu izokinetycznego:

$$\sigma_{\mathrm{T}}^2 = \langle (\mathcal{T} - \langle \mathcal{T} \rangle)^2 \rangle = 0$$

Brak fluktuacji!

A zatem termostat izokinetyczny nie próbkuje rozkładu kanonicznego...

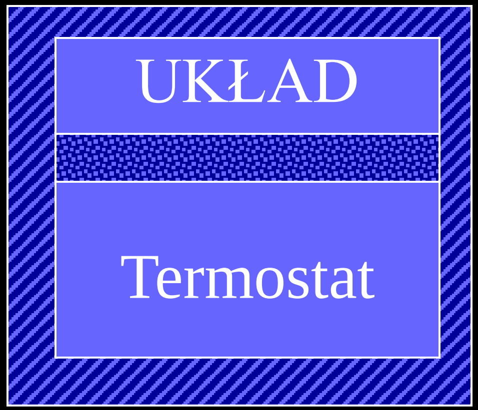
Próbkuje tzw. rozkład izokinetyczny f_T:

$$f_T = \left(\frac{1}{Z_T}\right) e^{-\tilde{\beta}\Phi(\Gamma)} \delta(K(\Gamma) - K_0) \quad \text{gdzie} \quad \tilde{\beta} = \frac{3N}{2K_0}$$

mikrokanoniczny w pędach i kanoniczny w położeniach (można używać do liczenia średnich wielkości zależnych tylko od położeń)

Termostat Nosé - Hoovera

Pomysł: Wprowadźmy nowe zmienne, dodatkowe położenie i pęd, charakteryzujące stan termostatu.



$$L_{ext} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i (s\dot{\mathbf{r}}_i)^2}{2} - U(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2}\dot{s}^2 - \frac{kT}{3N+1}\ln s$$

$$\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i$$

$$p_s \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s}$$

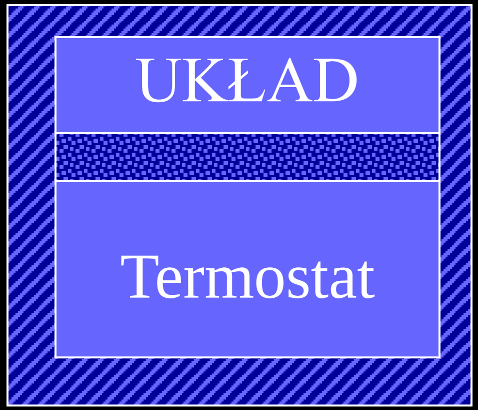
Q – efektywna masa związana ze zmienną *s*. Duże Q oznacza termostat o dużej bezwładności (słabiej sprzęgający się z układem)

ln s – ‘potencjał’ termostatu, obecność tego członu gwarantuje próbkowanie z właściwego zespołu

$s\dot{\mathbf{r}}_i$ – sprzężenie układ - termostat (zmienia K)

Termostat Nosé – Hoovera (2)

- Całość (układ + termostat) izolowana, a zatem opisywana rozkładem mikrokanonicznym.
- A jaki jest rozkład mikrostanów w układzie?



S. Nosé (1984) pokazał, że jeśli w zmiennych *(r, p, s, p_s)* rozkład jest mikrokanoniczny, to w zmiennych *(r, $p' = p / s$)* opisujących układ – kanoniczny.

Równania Hoovera

W. Hoover (1985) zauważył, że równania ruchu upraszczają się po wprowadzeniu wielkości

$$p'_\xi \equiv s p'_s$$

Wtedy:

$$\dot{\mathbf{r}}'_i = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}$$

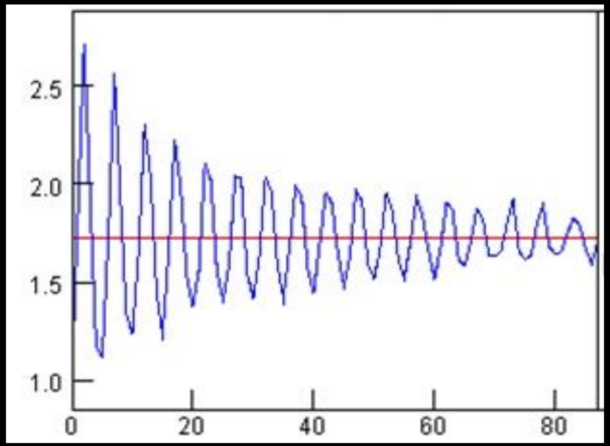
$$\dot{\mathbf{p}}'_i = \mathbf{F}_i - \frac{p'_\xi}{Q}\mathbf{p}'_i$$

$$\frac{\partial p'_\xi}{\partial t'} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{{p'_i}^2}{m_i} - 3NkT\right) = 3Nk(\mathcal{T} - \mathrm{T})$$

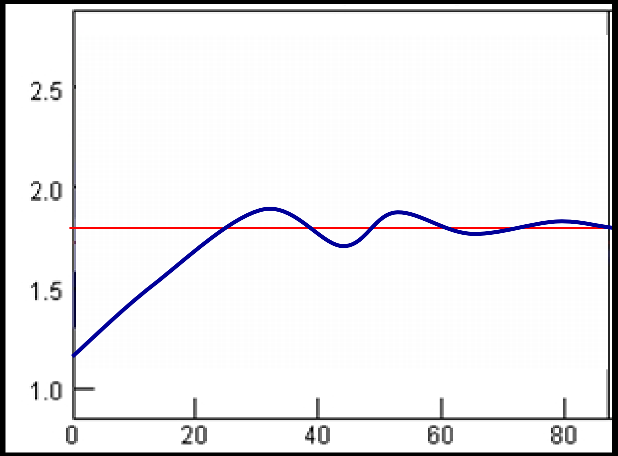
Wybór wartości Q

zbyt małe Q – gwałtowne oscylacje

Q = 0.1



Q = 10



zbyt duże Q – powolna odpowiedź na skok temperatury