

# Thermostat Algorithmen

Franziska Engbers, Ines Ahrens

29. Juni 2016

- 1 Temperatur Relaxation mit stochastischer Dynamik
- 2 Temperatur Relaxation mit stochastischer Verknüpfung

# Das System

- Wärmebad
- gelöste Moleküle betrachten?
- konstantes Volumen
- konstante Anzahl an Partikeln
- Ziel: System bei konstanter Temperatur modellieren

skizze?

# Langevin Gleichung

## Newtonsche Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned}\dot{x}_i(t) &= v_i(t) \\ m_i(t)\dot{v}_i(t) &= F_i(\{x_i(t)\})\end{aligned}$$

# Langevin Gleichung

## Newtonsche Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned}\dot{x}_i(t) &= v_i(t) \\ m_i(t)\dot{v}_i(t) &= F_i(\{x_i(t)\})\end{aligned}$$

## Langevin Gleichung

$$\dot{v}_i(t) = m_i^{-1}F_i(\{x_i(t)\}) - \gamma_i v_i(t) + m_i^{-1}R_i(t)$$

$\gamma_i$ : Reibungskoeffizient

$R_i(t)$ : stochastische Kraft

# Stochastische Kraft $R_i$

## Eigenschaften der stochastischen Kraft

- 1 stationäre Gaußsche Zufallsvariable
- 2 Null Zeitmittelwert
- 3 keine Korrelation zu vorherigen Geschwindigkeiten oder der systematischen Kraft.
- 4 quadratischer Mittelwert:  $2m_i\gamma_i k_B T_0$
- 5 die  $R_{i\mu}$  sind zueinander unabhängig

# Stochastische Kraft $R_i$

## Eigenschaften der stochastischen Kraft

- 1 stationäre Gaußsche Zufallsvariable
- 2 Null Zeitmittelwert
- 3 keine Korrelation zu vorherigen Geschwindigkeiten oder der systematischen Kraft.
- 4 quadratischer Mittelwert:  $2m_i\gamma_i k_B T_0$
- 5 die  $R_{i\mu}$  sind zueinander unabhängig

4 und 5 lassen sich zusammenfassen:

$$\langle R_{i\mu} R_{j\nu} \rangle = 2m_i\gamma_i k_B T_0 \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} \delta(t' - t)$$

# Reibungskoeffizient $\gamma_i$

$\gamma_i = 0 \forall i$ : Molekulare Simulation

$\gamma_i$  zu klein: keine Temperaturkontrolle

$\gamma_i$  zu groß: Dynamik des Systems gestört



# Reibungskoeffizient $\gamma_i$ : Herleitung

- Ansatz:  $\gamma_i$  konstant  $\gamma$  für alle Partikel
- $\gamma$  groß im Vergleich zur Beschleunigung
- Langevin Gleichung vereinfacht sich zu:

$$v_i(t) = \gamma^{-1} m_i^{-1} (F_i(t) + R_i(t))$$

- durch Definition der Temperatur, der kinetischen Energie und der Eigenschaften der stochastischen Kraft ergibt sich:

# Reibungskoeffizient $R_i$ : Herleitung

$$\frac{\Delta \mathcal{T}}{\Delta \tau} = \frac{2}{k_B N_{df}} \sum_{i=1}^N \underbrace{\overline{F_i \dot{r}_i}}_{\text{Veränderung der Temperatur durch systematische Kraft}} + \underbrace{2\gamma(T_0 - \overline{\mathcal{T}})}_{\text{Veränderung der Temperatur durch Wärmebad}}$$

$\overline{\mathcal{T}}$  : Durchschnitt der Temperatur über das Zeitintervall  $\Delta \tau$   
Dies führt zu...

## Reibungskoeffizient $R_i$ : Herleitung

Dies führt zu...

$$\dot{\overline{T}} = 2\gamma[T_0 - \overline{T}(t)].$$

Vergleiche diese Formel mit

$$\dot{\overline{T}} = \zeta_T^{-1}[T_0 - \overline{T}(t)]$$

Also gilt:

### Wahl von $\gamma$

Der Reibungskoeffizient  $\gamma$  kann für alle Partikel gewählt werden als

$$\gamma = \frac{1}{2\zeta_T}$$

# Eigenschaften der stochastischen Dynamik

## Eigenschaften des SD Algorithmus

- Trajektorie ist verfügbar und stetig
- Trajektorie ist nicht deterministisch
- Bewegungsgleichung ist nicht Zeitreversibel

# Das System

- Wärmebad
- konstantes Volumen
- konstante Anzahl an Partikeln
- Ziel: System bei konstanter Temperatur modellieren

skizze?

# Idee des Anderson Thermostats

- Idee von Anderson
- Partikel des Systems kollidieren
- Kollisionen durch neue Geschwindigkeiten der Partikel modelliert
- kinetische Energie ändert sich

# Umsetzung des Anderson Thermostats

- Modifizierung der Newtonschen Bewegungsgleichung, durch Störung in jedem Zeitschritt, in dem eine Kollision stattfindet
- Wahl des Zeitpunkts der Kollision
- Wahl der neuen Geschwindigkeit

# Zeitpunkt der Kollision

- betrachte einzelnen Partikel  $i$
- $\tau$ : Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen
- $\tau$  ist gegeben durch Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p(\tau) = \alpha e^{-\alpha\tau}$$

- vor Simulation Festlegung der Folge der Zeitintervalle  $\tau$  für jeden Partikel



# Wahl der neuen Geschwindigkeit

Wahl der Geschwindigkeit mittels Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$p(\dot{r}_{i\mu}) = \frac{\beta m_i^{1/2}}{2\pi} e^{-1/2\beta m_i \dot{r}^2}$$

$$\beta = (k_B T_0)^{-1}$$

# Newtonsche Bewegungsgleichung für das Anderson Thermostat

$$\ddot{r}_i(t) = m_i^{-1} F_i(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta \left( t - \sum_{m=1}^n \tau_{i,m} \right) (\dot{r}_{i,n}(t) - \dot{r}_i(t))$$

$\{\tau_{i,n} | n = 1, 2, \dots\}$ : Folge der Neuzuweisung der Geschwindigkeiten für i-tes Partikel

$\dot{r}_{i,n}(t)$ : neue Geschwindigkeit nach dem n-ten Intervall

# Wahl der Kollisionsfrequenz $\alpha$

siehe stochastische Dynamik

$\alpha_i = 0 \forall i$ : Molekulare Simulation

$\alpha_i$  zu klein: keine Temperaturkontrolle

$\alpha_i$  zu groß: Dynamik des Systems gestört

## Wahl von $\alpha$

Die Kollisionsfrequenz  $\alpha$  kann gewählt werden als

$$\alpha = 2/3(Nk_B)^{-1}c_\nu\zeta_T^{-1}$$

# Eigenschaften der stochastischen Verknüpfung

## Eigenschaften des SV Algorithmus

- Trajektorie ist verfügbar und stetig
- Trajektorie ist nicht deterministisch
- Bewegungsgleichung ist nicht Zeitreversibel