

Thermostat Algorithmen

Franziska Engbers, Ines Ahrens

3. Juli 2016

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

Das System

- konstantes Volumen
- konstante Anzahl an Teilchen
- betrachte Molekuele in einer Loesung
- Vakuum Randbedingungen
- Ziel: System bei konstanter Temperatur modellieren

skizze?

klassische Molekuldynamik

Newtonsche Bewegungsgleichung

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

- jedes Molekuel wird simuliert
- nur Troepfchengroesse kann simuliert werden
- unerwuenschte Randeffekte

Langevin Gleichung

Langevin Gleichung

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

- γ_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 γ_i

Wiederholung: Langevin Gleichung:

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

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

γ_i zu klein: kaum Temperaturkontrolle

γ_i zu groß: Dynamik des Systems gestört

Reibungskoeffizient γ_i : Herleitung

- Ansatz: γ_i konstant γ für alle Teilchen
- γ 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 γ_i : Herleitung

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

\bar{T} : Durchschnitt der Temperatur über das Zeitintervall $\Delta \tau$

Dies führt zu...

Reibungskoeffizient γ_i : Herleitung

Dies führt zu...

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

Vergleiche diese Formel mit

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

Also gilt:

Wahl von γ

Der Reibungskoeffizient γ kann für alle Teilchen 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

- geschlossenes System
- konstantes Volumen
- konstante Anzahl an Teilchen
- Wärmebad
- Ziel: System bei konstanter Temperatur simulieren

Idee des Anderson Thermostats

- Teilchen des Systems kollidieren
- Kollisionen durch neue Geschwindigkeiten der Teilchen modelliert
- kinetische Energie ändert sich
- 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 Teilchen i
- τ : Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen
- τ ist gegeben durch Wahrscheinlichkeitsverteilung

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

- vor Simulation Festlegung der Folge der Zeitintervalle τ für jeden Teilchen

Wahl der neuen Geschwindigkeit

Wahl der Geschwindigkeit mittels Maxwell-Boltzmann Verteilung

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

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

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 Teilchen

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

Wahl der Kollisionsfrequenz α

siehe stochastische Dynamik

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

α_i zu klein: keine Temperaturkontrolle

α_i zu groß: Dynamik des Systems gestört

Wahl von α

Die Kollisionsfrequenz α 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