

Вычислительная физика. Задание 2

Касапенко Наталья, Б02-927

Проверка канинического распределения в различных тремостатах в методе МД

Теоретическое введение

Термостат Берендсена

В термостате Берендсена температура системы экспоненциально приближается к целевой температуре T_0 с характерным временем τ :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}$$

Происходит перемасштабировка модуля скорости на величину:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

Термостат Нозе-Гувера

Термостат Нозе-Гувера использует расширенный лагранжиан, содержащий дополнительные параметры. Это делается для того, чтобы воспроизвести каноническое распределение в фазовом пространстве. Модифицированное уравнение движение в термостате Нозе-Гувера выглядит таким образом.

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{t})}{m} - \zeta \mathbf{v}(\mathbf{t})$$

Термостат Ланжевена

Уравнения движения модифицируются двумя способами:

- 1) возникает произвольная сила (стохастический элемент алгоритма)
- 2) добавляется сила трения, пропорциональная скорости частицы.

Методы

В данной работе рассматривается система из 125 частиц, взаимодействующих со сглаженным потенциалом Леннарда-Джонса. Рассматриваются такие методы термостатирования, как термостат Берендсена, Ланжевенская механика, цепочка Нозе-Гувера. Сначала система приводится к кинетической температуре $T = 1.0$ простым масштабированием скоростей, после чего запускаются равновесные расчеты с указанными термостатами для той же температуры $T = 1.0$. Для всех термостатов задано характерное время установления температуры 0.2 LJ единицы. Все величины, приведены в работе в единицах LJ. Также в работе присутствует моделирование данной системы методом Монте-Карло.

Результаты

Далее значения всех величин приводятся в единицах LJ.

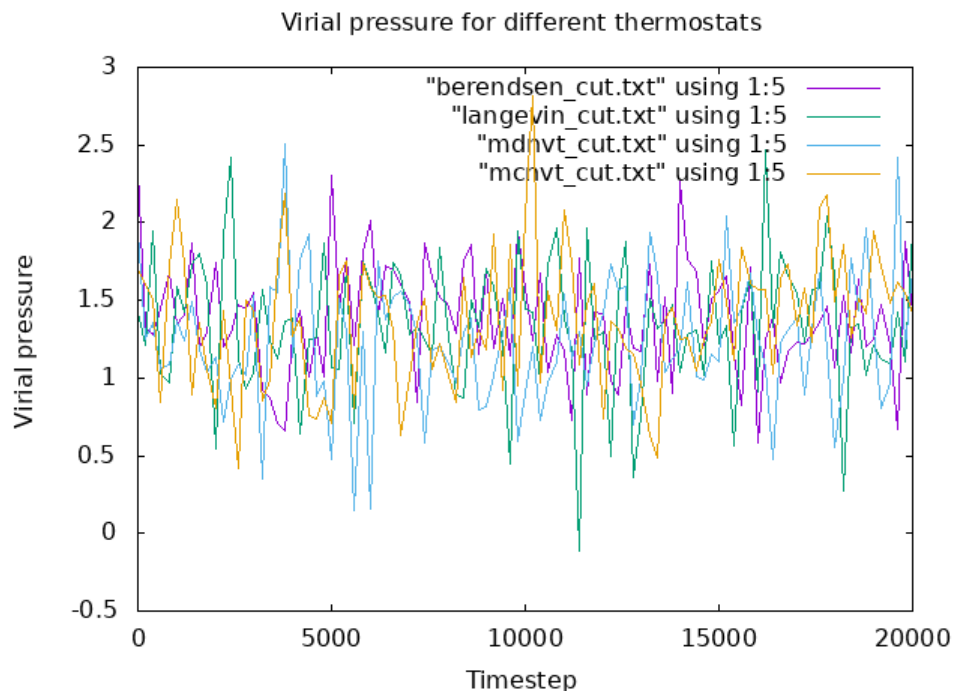
1. Усредненные величины вириального давления, полученные в результате расчета:

Термостат	вир.давл.	погрешность вир. давл.
Термостат Берендсена	1.3720	0.0352
Термостат Ланжевена	1.3349	0.0432
Термостат Нозе-Гувера	1.3141	0.0416
Метод Монте-Карло	1.3799	0.0415

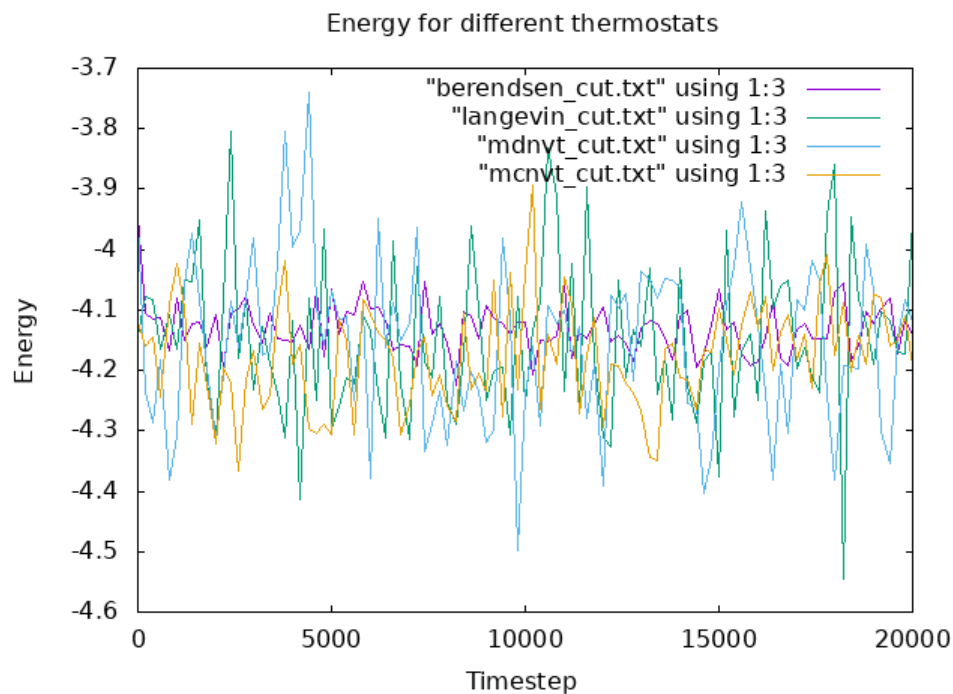
Значения вириального давления отличаются во второй значащей цифре. Величина погрешности среднего значения \bar{x} вириального давления оценена по формуле:

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Для наглядности построим график значений вириального давления в зависимости от шага интегрирования для разных методов термостатирования. Из графика также видно, что различия в методах термостатирования не являются статистически значимыми.



2. Построим зависимость полной энергии от времени для различных методов термостатирования.



Обратим внимание на то, что флуктуации энергии для термостата Берендсена характерно меньше флуктуаций энергии для термостатов Ланжевена и Нозе-Гувера. Для количественной оценки посчитаем погрешность по той же формуле, как и для вириального давления, получим:

Термостат	Энергия	Погрешность энергии
Термостат Берендсена	-4.130	0.0041
Термостат Ланжевена	-4.148	0.0128
Термостат Нозе-Гувера	-4.176	0.0085
Метод Монте-Карло	-4.154	0.0132

3. Найти в лог-файлах столбец, соответствующий вероятности принятия шагов в Монте-Карло. Чему она равна для значений, установленных по умолчанию?

Эта вероятность равна 0.556, последних столбец в log-file.

4. Сравним время расчета методом молекулярной динамики и методом Монте-Карло. У нас количество шагов в молекулярной динамике равно количеству циклов в методе Монте-Карло.

Метод	Время расчета, с
Молекулярная динамика	3.7227
Метод Монте-Карло	68.454

Из таблички видно, что время, требуемое для расчета методом Монте-Карло в 18.4 раза больше времени, требуемого для макета методом молекулярной динамикой.

Вопросы

1. Как соотносятся флуктуации полной энергии в каноническом ансамбле с теплоемкостью системы?

$$\langle \delta H^2 \rangle_{NVT} = k_B T^2 C_v$$

При этом если разделить гамильтониан на две части: кинетическую K и потенциальную V , то так как $\langle \delta V \delta K \rangle_{NVT} = 0$, то справедливо соотношение:

$$\langle \delta H^2 \rangle_{NVT} = \langle \delta V^2 \rangle_{NVT} + \langle \delta K^2 \rangle_{NVT}$$

$$\langle \delta K^2 \rangle_{NVT} = \frac{3Nk_B T}{2}$$

Что дает компоненту теплоемкости, которая соответствует идеальному газу: $C_v^{id} = \frac{3Nk_B}{2}$, тогда также справедливо соотношение $\langle \delta V^2 \rangle_{NVT} = k_B T^2 (C_v - C_v^{id})$

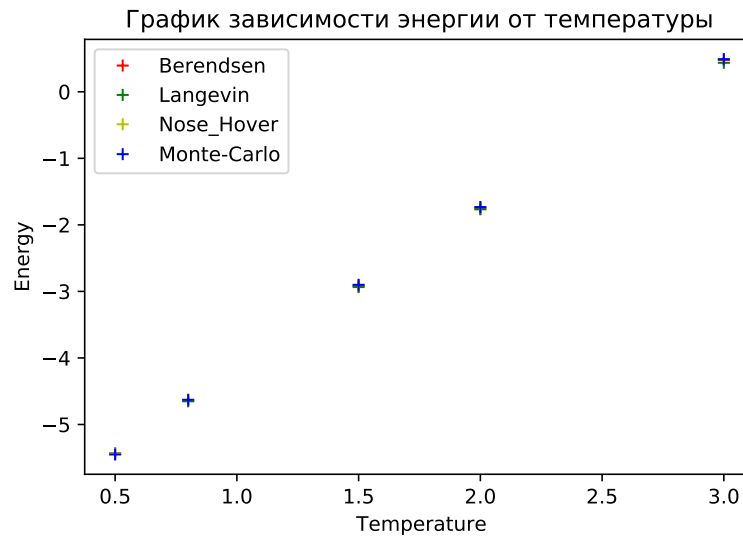
Вычислим среднеквадратичную флуктуацию полной энергии. Определим по ней величину теплоемкости системы для различных термостатов.

$$\langle \delta A^2 \rangle_{ens} = \langle A^2 \rangle_{ens} - \langle A \rangle_{ens}^2$$

2. Вычислить среднеквадратичную флуктуацию полной энергии в различных термостатах. Вычислить теплоемкость системы через зависимость средней энергии от температуры. Выполняется ли теоретическая связь между этими величинами для всех термостатов?

Будем менять температуру системы и смотреть, какие изменения в теплоемкости будут тогда происходить. Найденную графическим способом теплоемкость можно будет сопоставить с теплоемкостью, рассчитанную через флуктуацию энергии.

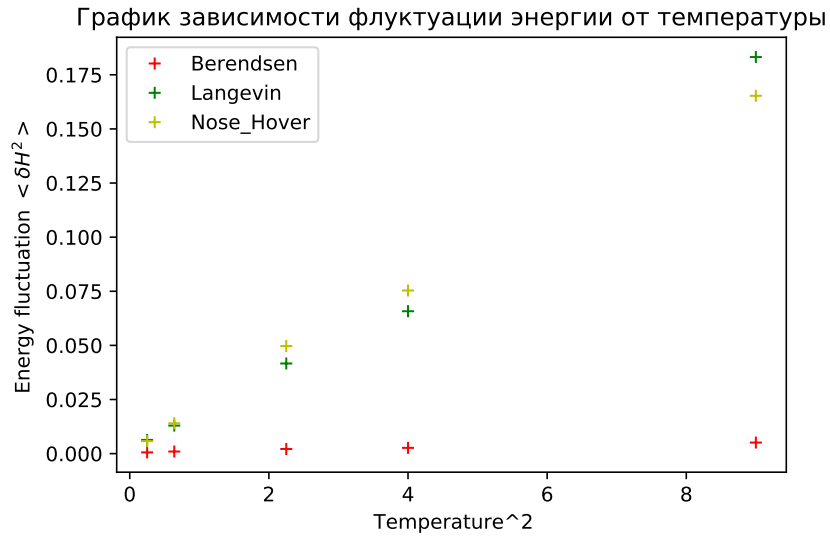
Термостат	Температура	Энергия
Термостат Берендсена	0.5	-5.437
Термостат Ланжевена	0.5	-5.435
Термостат Нозе-Гувера	0.5	-5.439
Метод Монте-Карло	0.5	-5.450
Термостат Берендсена	0.8	-4.639
Термостат Ланжевена	0.8	-4.651
Термостат Нозе-Гувера	0.8	-4.629
Метод Монте-Карло	0.8	-4.629
Термостат Берендсена	1.5	-2.919
Термостат Ланжевена	1.5	-2.934
Термостат Нозе-Гувера	1.5	-2.901
Метод Монте-Карло	1.5	-2.901
Термостат Берендсена	2.0	-1.755
Термостат Ланжевена	2.0	-1.766
Термостат Нозе-Гувера	2.0	-1.732
Метод Монте-Карло	2.0	-1.732
Термостат Берендсена	3.0	0.476
Термостат Ланжевена	3.0	0.435
Термостат Нозе-Гувера	3.0	0.490
Метод Монте-Карло	3.0	0.490



Как видно из графика, величины энергий, получившихся при разных методах термостатирования, отличаются в четвертой значащей цифре. Линеаризуя полученные графики, найдем значения теплоемкостей для разных методов термостатирования.

Термостат	Теплоемкость
Термостат Берендсена	2.361
Термостат Ланжевена	2.346
Термостат Нозе-Гувера	2.367
Метод Монте-Карло	2.370

Теперь посчитаем теплоемкость системы через зависимость средней энергии от температуры.



В таблице далее приведены теплоемкости для различных методов термостатирования, полученные через флуктуации энергии.

Термостат	Теплоемкость
Термостат Берендсена	0.0005
Термостат Ланжевена	0.020
Термостат Нозе-Гувера	0.018
Метод Монте-Карло	0.018

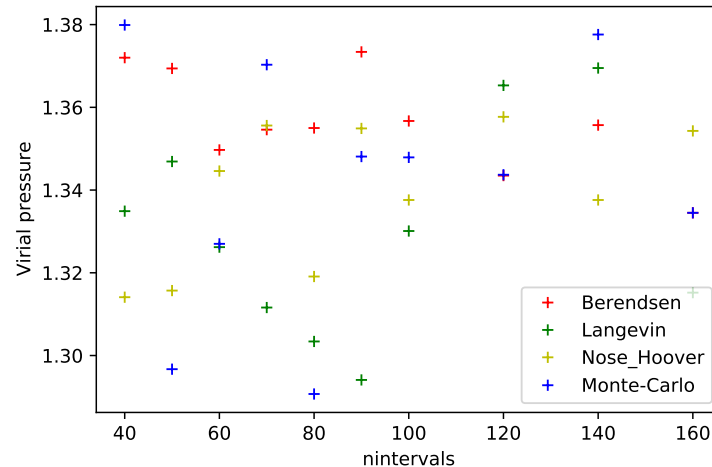
В термостате Берендсена в силу принципа его работы подавляются флуктуации энергии, поэтому полученное значение для теплоемкости заведомо неверно. Также для остальных методов термостатирования теплоемкости отличаются на несколько порядков.

3. Верно ли, что средние значения вириального давления в разных термостатах приближаются друг к другу по мере удлинения расчета?

Проверим это непосредственно вычислением. Выше расчет производился для переменной $nintervals = 40$. Меняя этот параметр получим:

Термостат	nintervals	Вириальное давление
Термостат Берендсена	40	1.3720
Термостат Ланжевена		1.3349
Термостат Нозе-Гувера		1.3141
Метод Монте-Карло		1.3799
Термостат Берендсена	50	1.3694
Термостат Ланжевена		1.3469
Термостат Нозе-Гувера		1.3157
Метод Монте-Карло		1.2967
Термостат Берендсена	60	1.3497
Термостат Ланжевена		1.3262
Термостат Нозе-Гувера		1.3446
Метод Монте-Карло		1.3270
Термостат Берендсена	70	1.3546
Термостат Ланжевена		1.3116
Термостат Нозе-Гувера		1.3556
Метод Монте-Карло		1.3703
Термостат Берендсена	80	1.3550
Термостат Ланжевена		1.3034
Термостат Нозе-Гувера		1.3191
Метод Монте-Карло		1.2907
Термостат Берендсена	90	1.3734
Термостат Ланжевена		1.2941
Термостат Нозе-Гувера		1.3549
Метод Монте-Карло		1.3481
Термостат Берендсена	100	1.3567
Термостат Ланжевена		1.3301
Термостат Нозе-Гувера		1.3376
Метод Монте-Карло		1.3479
Термостат Берендсена	120	1.3435
Термостат Ланжевена		1.3653
Термостат Нозе-Гувера		1.3577
Метод Монте-Карло		1.3437
Термостат Берендсена	140	1.3557
Термостат Ланжевена		1.3695
Термостат Нозе-Гувера		1.3376
Метод Монте-Карло		1.3776
Термостат Берендсена	160	1.3345
Термостат Ланжевена		1.3152
Термостат Нозе-Гувера		1.3543
Метод Монте-Карло		1.3345

График зависимости вириального давления от длительности расче



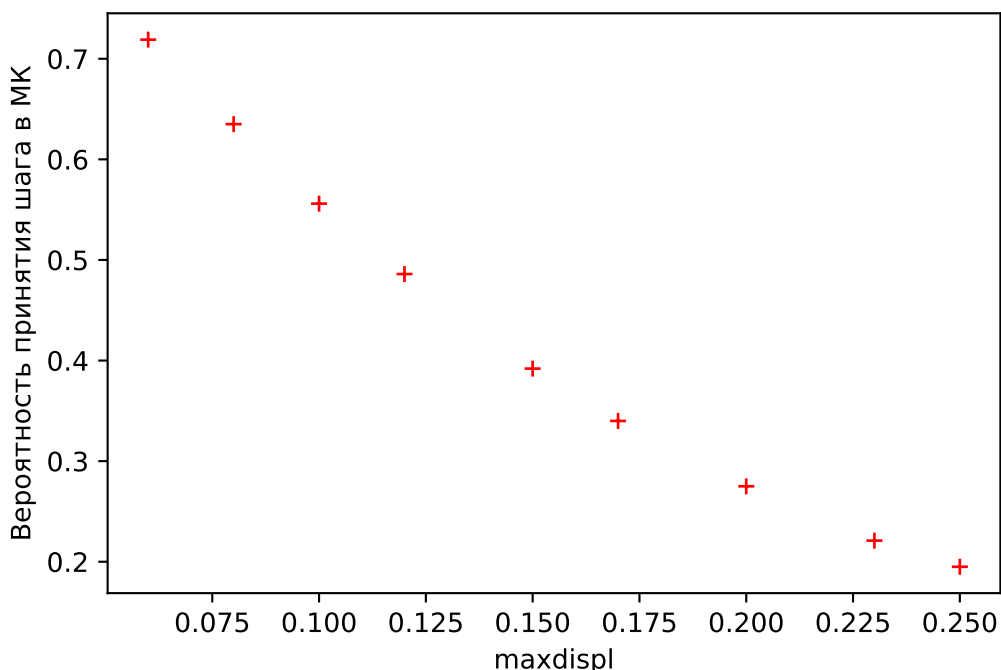
Приближение средних значений вириального давления друг к другу не наблюдается.

4. Как меняется вероятность принятия шагов в методе Монте-Карло с изменением максимально допустимой величины пробного смещения?

Максимально допустимая величина пробного смещения задается переменной `maxdispl`, которая изначально равна 0.1.

Величина смещения	Вероятность принятия шагов
0.06	0.719
0.08	0.635
0.10	0.556
0.12	0.486
0.15	0.392
0.17	0.340
0.20	0.275
0.23	0.221
0.25	0.195

Получили хаарктечную экспоненциальную зависимость, как это и должно было быть



Выводы

В работе рассмотрены четыре различных метода термостатирования : термостат Берендсена, термостат Ланжевена, цепочки Нозе-Гувера и метод Монте-Карло. В этих методах сравниваются несколько характеристик системы:

1) Рассмотрено вириальное давление системы. Различия в значениях для различных термостатов не являются статистически значимыми. При этом по мере удлинения расчета не было замечено приближения значений вириального давления, полученных разными методами термостатирования, друг к другу.

2) Полная энергия системы. Величина полной энергии также не является статистически значимой, но флуктуации энергии при этом сильно отличаются в зависимости от метода термостатирования, а именно в термостате Берендсена флуктуации очень малы, что непосредственно связано с методом термостатирования, по причине чего нельзя использовать этот термостат для вычисления теплоемкости системы через флуктуацию энергии.

3) Теплоемкость системы. При вычислении теплоемкости системы из графика зависимости энергии системы от температуры, получаются значения теплоемкости порядка $C = 2.3$ единиц LJ вне зависимости от метода термостатирования. При этом эти значения очень плохо согласуются со значениями теплоемкости,

полученными при определении теплоемкости из флуктуаций энергии системы примерно на два порядка для всех методов кроме термостата Берендсена, а в термостате Берендсена отличие на 4 порядка (как говорилось выше, этот метод неприменим для расчета теплоемкости из флуктуации энергии). Таким образом, считать теплоемкость системы через флуктуацию энергии не получается. Причины этого, вероятно, связаны с самими этими методами, и с первого взгляда непонятно, почему конкретно это так.

Также была получена экспоненциальная зависимость вероятности принятия шага в методе Монте-Карло от величины максимального смещения.

Время расчета методом Монте-Карло примерно в 18 раз больше времени расчета с помощью термостата Берендсена. Это связано с вычислительной сложностью метода Монте-Карло, так как шаг производится с некоторой вероятностью (порядка 50 процентов при величине смещения, равной 0.1), а смещение производится не только для одного атома, что означает, что энергия системы вычисляется сильно больше раз, чем производится шаг метода Монте-Карло.