

Моделирование термодинамических ансамблей

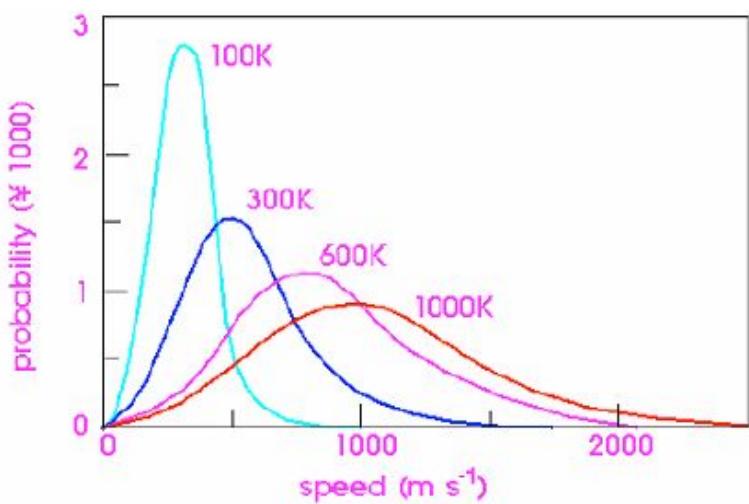
Виды ансамблей

1. Микроканонический (NVE).
2. Канонический (NVT).
3. Изотермо-изобарический (NPT).
4. Большой канонический (μPT - ансамбль).

Методы поддержания постоянной термодинамической величины

- *Дифференциальный*: величина имеет строго фиксированное значение, флуктуации около среднего отсутствуют.
- *Пропорциональный*: величины, связанные с термодинамической величиной f , корректируются на каждом шаге интегрирования с использованием поправочного коэффициента, устанавливающего заданное значение f . Поправочный коэффициент определяет величину флуктуаций вокруг $\langle f \rangle$.
- *Интегральный*: гамильтониан системы расширяется путем включения новых независимых величин, отражающих эффект внешней системы, фиксирующей состояние желаемого ансамбля. Эволюция во времени этих величин описывается уравнениями движения, полученными из расширенного гамильтониана.
- *Стохастический*: значения величин, связанных с термодинамической величиной f , присваиваются в соответствии с модифицированными уравнениями движения, в которых некоторые степени свободы дополнительно изменяются стохастически, чтобы придать желаемое среднее значение величине f .

Задание начальной температуры



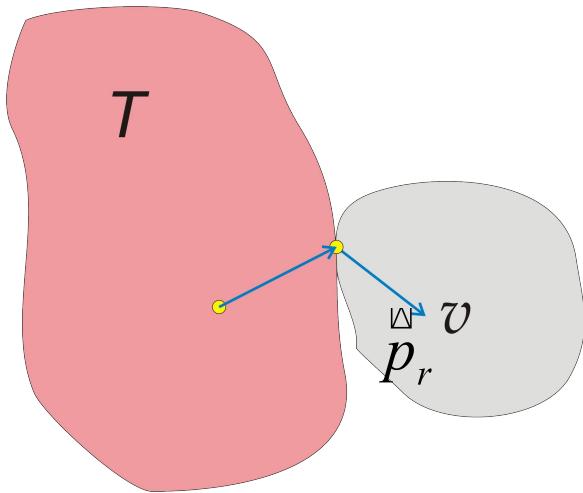
$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)$$

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kt} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kt}} 4\pi v^2 dv$$

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Скорости (импульсы) задаются путем генерации случайных чисел, удовлетворяющих распределению Максвелла

Термостат Андерсена (стохастический метод)

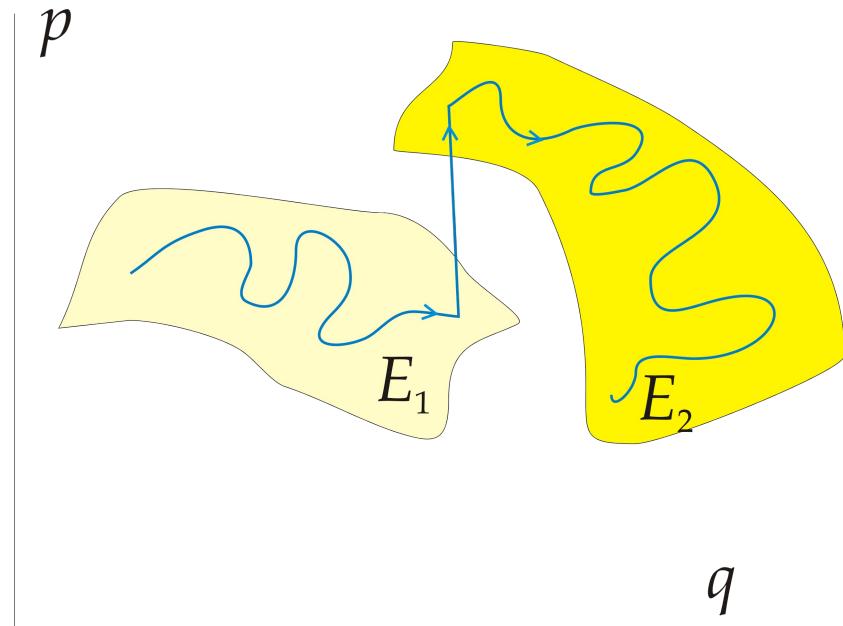


$$p_i = \sqrt{1 - \alpha^2} p_0 + \alpha p_r$$

α -параметр связи

- $\alpha=0$: микроканонический ансамбль
- $\alpha=1$: канонический ансамбль

Скорости v нескольких частиц системы выбираются из распределения Максвелла для температуры T (моделирование столкновений с частицами резервуара



Метод расширенной системы (интегральный метод)

Вводится виртуальная степень свободы, которая приводит к динамическому трению, сообщающую кинетическую энергию атомам, если температура ниже желаемой и отнимающей энергию в противном случае (термостат Нозэ-Хувера)

Уравнения движения:

$$\ddot{\mathbf{R}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{M_i} - \dot{\zeta} \dot{\mathbf{R}}_i$$

$$\ddot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - 3Nk_bT \right]$$

Интеграл движения:

Q - «термическая масса»

$$\tilde{H} = H + \frac{Q}{2} \dot{\zeta}^2 + 3Nk_bT\zeta$$

Дифференциальный термостат

Поддерживает фиксированную температуру без флуктуаций

Метод Вудкока (Woodcock):

$$\mathbb{M} p_i \rightarrow \sqrt{T_0 / T} \mathbb{M} p_i$$

T_0 - желаемая, T - мгновенная температура.

Недостатки:

- 1) слишком резкое изменение T на каждом шаге может вызвать большой шум в высокочастотной области фононного спектра
- 2) разрывы с импульсной части фазовой траектории

Пропорциональный термостат

Корректирует отклонения текущей температуры T от заданной T_0 умножением скоростей на некоторый фактор λ , чтобы заставлять дрейфовать динамику системы к той, которая соответствует T_0

Термостат Беренсена:

$$\overset{\triangle}{p}_i \rightarrow \lambda \overset{\triangle}{p}_i \quad \lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

τ - временная константа связи, определяет масштаб времени, в течение которого достигается желаемая температура

В программе XMD:

$$\lambda = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2k}, \quad k > 1$$

Моделирование с постоянным давлением. Интегральный баростат (Метод Андерсена)

Объем V – дополнительная переменная, масса поршня Q

$$K_V = QV^{\frac{1}{2}} / 2 \quad U_V = PV$$

$$\sigma_i = r_i / V^{1/3}$$

$$\tilde{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left(V^{1/3} \sigma_i \right)^2 - U(\{V^{1/3} \sigma\}) + \frac{1}{2} QV^{\frac{1}{2}} - PV$$

Моделирование с изменением формы ячейки (метод Паринелло-Рамэна)

$$\mathbf{h} = (a_1^{\triangle}, a_2^{\triangle}, a_3^{\triangle}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$S_i^{\triangle} = \mathbf{h}^{-1} R_i^{\triangle}$$

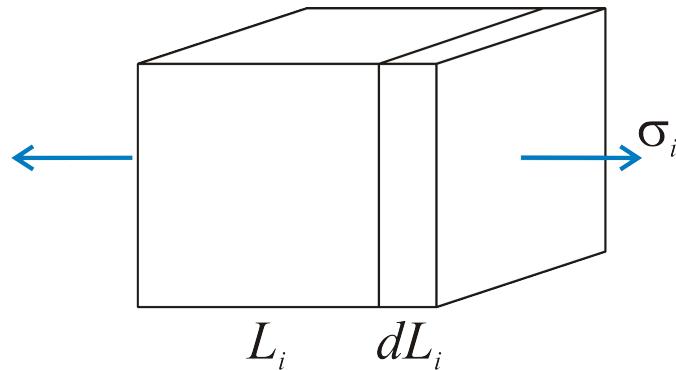
$$\tilde{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i S_i^{\triangle} G S_i^{\triangle} - U(\{\mathbf{h} S\}) + \frac{1}{2} Q \operatorname{Tr} \mathbf{h}^t \mathbf{h} - PV$$

$G \mathbf{h}^t \mathbf{h}$ - Метрический тензор

Дифференциальный баростат

Реализован в XMD (команда **Pressure clamp**)

На каждом шаге размеры расчетной ячейки изменяются, чтобы обеспечить заданное давление



$$\frac{dL_i}{L_i} = \frac{1}{m} \frac{3\sigma_i}{B}$$

B – модуль всестороннего сжатия
 $m=1$ дифференциальный баростат
 $m>1$ пропорциональный баростат

Пропорциональный баростат

$$\overset{\text{W}}{r_i} \rightarrow s \overset{\text{W}}{r_i} \quad L_i \rightarrow sL_i$$

$$s = 1 - \frac{\beta \Delta t}{3\tau} (p_0 - p), \quad \beta = 1 / B$$

β/τ определяет быстроту установления размера ячейки, сл-но, и величину флюктуаций давления

Недостаток: не соответствует изотермо-изобарическому ансамблю с постоянной энталпийей