

Моделирование термодинамических ансамблей

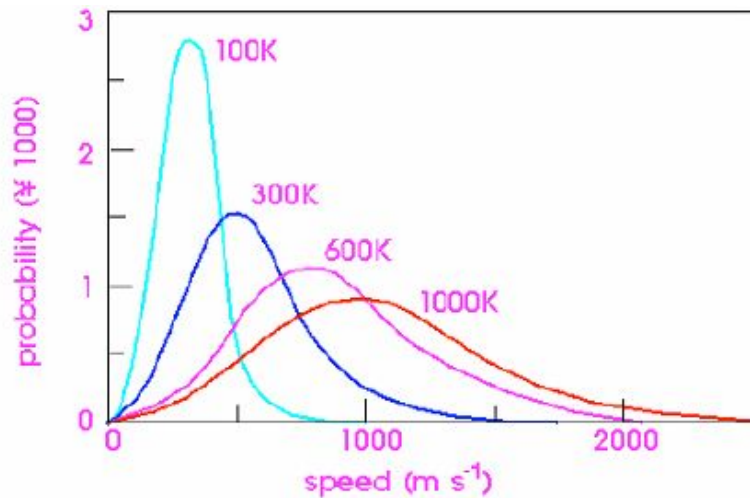
Виды ансамблей

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



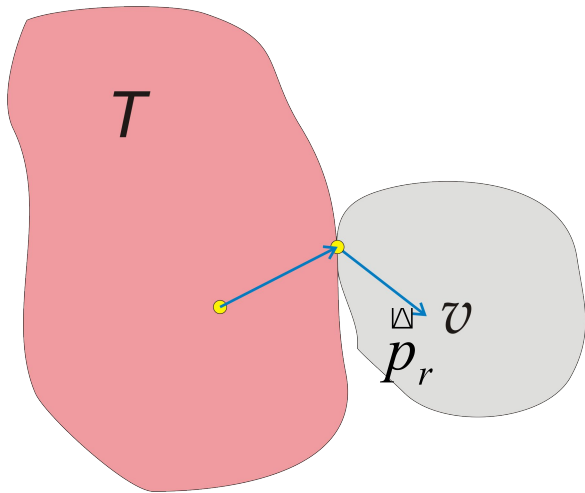
$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)$$

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

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

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

Термостат Андерсена (стохастический метод)



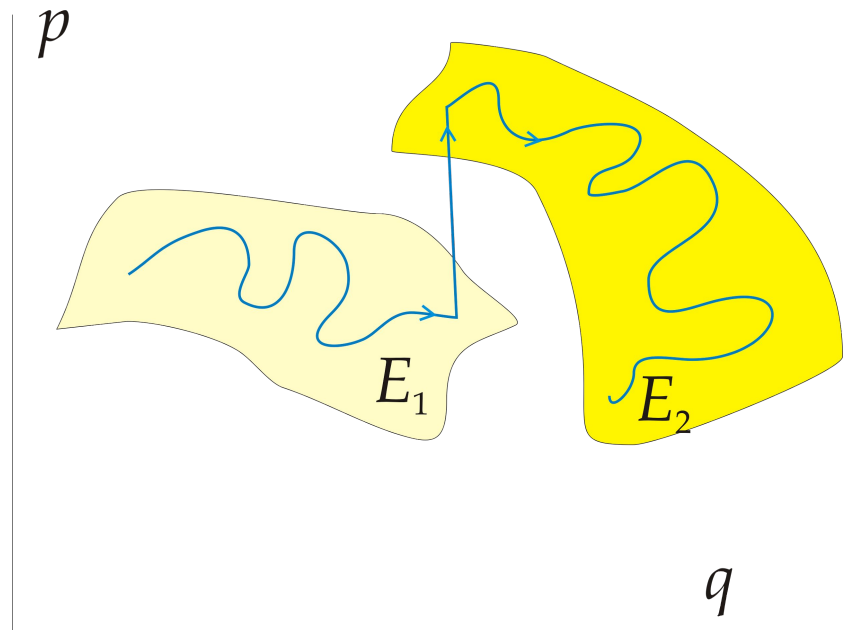
Скорости v нескольких частиц системы выбираются из распределения Максвелла для температуры T (моделирование столкновений с частицами резервуара)

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

α -параметр связи

$\alpha=0$: микроканонический ансамбль

$\alpha=1$: канонический ансамбль



Метод расширенной системы (интегральный метод)

Вводится виртуальная степень свободы, которая приводит к динамическому трению, сообщаящую кинетическую энергию атомам, если температура ниже желаемой и отнимающую 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):

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

T_0 - желаемая, T - мгновенная температура.

Недостатки:

- 1) слишком резкое изменение T на каждом шаге может вызвать большой шум в высокочастотной области фонованого 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 заставить дрейфовать динамику системы к той, которая соответствует T_0

Термостат Берендсена:

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

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

$$K_V = QV^2 / 2 \quad U_V = PV$$

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

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

Моделирование с изменением формы ячейки (метод Паринелло-Рамэна)

$$\mathbf{h} = (\overset{\boxtimes}{a}_1, \overset{\boxtimes}{a}_2, \overset{\boxtimes}{a}_3) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$\overset{\boxtimes}{S}_i = \mathbf{h}^{-1} \overset{\boxtimes}{R}_i$$

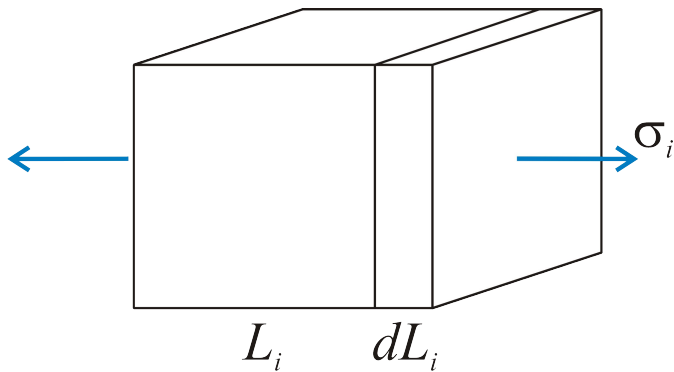
$$\tilde{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \overset{\boxtimes}{S}_i \overset{\boxtimes}{G} \overset{\boxtimes}{S}_i - U(\{\overset{\boxtimes}{\mathbf{h}} \overset{\boxtimes}{S}\}) + \frac{1}{2} Q \text{Tr} \overset{\boxtimes}{\mathbf{h}}^t \overset{\boxtimes}{\mathbf{h}} - PV$$

$\overset{\boxtimes}{G} \overset{\boxtimes}{\mathbf{h}}^t \overset{\boxtimes}{\mathbf{h}}$ - 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

$$\overset{\boxminus}{r}_i \longrightarrow s\overset{\boxminus}{r}_i \quad L_i \longrightarrow sL_i$$

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

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

Недостаток: не соответствует изотермо-изобарическому ансамблю с постоянной энтальпией