

Lekce 7

Metoda molekulární dynamiky I

Úvod

Osnova

1. Princip metody
2. Ingredience
3. Počáteční podmínky
4. Časová evoluce
5. Vyhodnocení dat
6. Izotermická molekulární dynamika
7. Molekulárně - dynamická simulace

Princip metody

Termodynamické (makroskopické) parametry počítáme jako časové střední hodnoty dynamických (mikroskopických) parametrů podél klasické trajektorie.

$$B = \bar{b} \equiv \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} b(\vec{r}_K(t), \vec{p}_K(t)) dt$$

kde

$$\dot{\vec{r}}_K = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_K}, \quad \dot{\vec{p}}_K = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_K}, \quad \vec{r}_K(t=0) = \vec{r}_{0K}, \quad \vec{p}_K(t=0) = \vec{p}_{0K}$$

Podmínka $\tau \rightarrow +\infty$ prakticky znamená, že τ je dostatečně velké (obvykle stačí $\varepsilon \sim 10^{-9} - 10^{-8} s$).

Mikrokanonický soubor!

Ingredience

- **interakční model**
- **nastavení počátečních podmínek**
 - počet částic
 - polohy částic
 - rychlosti (hybnosti) částic
- **řešení pohybových rovnic**
- **výpočet integrálu (časových středních hodnot)**

Počáteční podmínky

Počet částic

je omezen dostupným výpočetním výkonem

- první MD simulace - 10 - 100,
- dnes - 10^3 - 10^7 .

Problém: makroskopické počty částic jsou dány Avogadrovým číslem ($\sim 10^{24}$ částic).

Řešení: periodické okrajové podmínky.

Polohy částic

pravidelně/náhodně uvnitř „nádoby“.

Pozor ovšem na příliš blízké částice - problémy při numerickém řešení pohybových rovnic.

Velikost nádoby

určíme ze zadané hustoty systému (ρ)

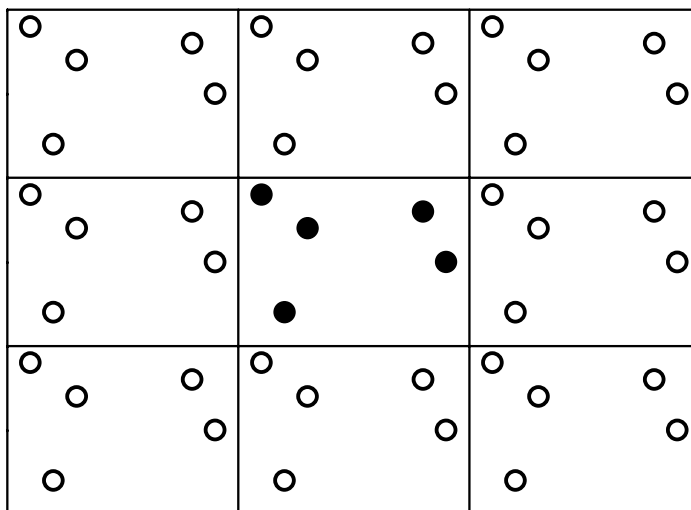
$$d \approx \sqrt[3]{\sum_{k=1}^N M_k / \rho}$$

Pro „zvládnutelné“ počty částic $d \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ m .

Počáteční podmínky

Periodické okrajové podmínky

„Nádoba“ (základní buňka) periodicky rozmístěna po celém prostoru.



Klad: efektivně nekonečný počet částic, ale počítáme jen se 100, 1000,

Zápor: vynucená periodicitu systému (nelze studovat prostorové efekty přesahující rozměr základní buňky).

Počáteční podmínky

Rychlosti částic

náhodné rozložení co do velikosti i směru (Maxwellovo rozdělení).

Vazebné podmínky

- nulová celková hybnost
- nulový celkový moment hybnosti
- zadaná celková energie E

$$\sum_K \frac{1}{2} M_K \vec{v}_K^2 + W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \quad \Rightarrow \quad \sum_K \frac{1}{2} M_K \vec{v}_K^2 = E - W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Časová evoluce

Nutno řešit soustavu pohybových rovnic:

- **jak?** - numerické metody (následující lekce),
- **jak dlouho?** - $\tau \rightarrow +\infty$, prakticky $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ s,
- **jak přesně?** - klasická trajektorie nemusí být přesná (v praxi toho ani nelze dosáhnout), stačí, aby procházela fázovým prostorem systému ve shodě s mikrokanonickou statistikou.

Dvě fáze časové evoluce

- **ekvilibrizace** (dosazení termodynamické rovnováhy)
- **simulace** (sběr dat pro výpočet středních hodnot)

Vyhodnocení dat

K určení časových středních hodnot používáme numerické metody výpočtu určitých integrálů, zpravidla metodu obdélníkovou:

$$\int_a^b f(t) dt \approx \frac{b-a}{n} \sum_{i=1}^n f(t_i) \quad [t_1 = a + \Delta t, t_2 = a + 2\Delta t, \dots, t_n = b]$$



$$\frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} b(\vec{r}_k(t), \vec{p}_k(t)) dt \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b(\vec{r}_k(t_i), \vec{p}_k(t_i))$$

Postup

- a) Během simulační části numerické integrace pohybových rovnic uchováváme v pravidelných časech polohy a hybnosti (rychlosti) jednotlivých částic, které na závěr použijeme při výpočtu odpovídajících aritmetických průměrů. (Náročné na paměť, šetří čas!)
- b) Předem zvolené aritmetické průměry (časové střední hodnoty) počítáme průběžně, polohy a hybnosti částic neuchováváme. (Šetří paměť, neumožňuje ale výpočet dalších středních hodnot, aniž celou numerickou integraci zopakujeme).

Izotermická molekulární dynamika

Metoda molekulární dynamiky odpovídá svou podstatou Gibsovu mikrokanonickému souboru. Existují ale i její kanonické verze.

Přechod ke kanonickému souboru = doplnění členů do Hamiltonovy funkce (pohybových rovnic) reprezentujících interakce částic s termostatem:

➤ škálování rychlostí

$$\vec{v}_K \rightarrow \sqrt{T/T_{\text{kin}}} \vec{v}_K, \text{ kde } T_{\text{kin}} = \frac{\sum_{K=1}^N \frac{1}{2} M_K \vec{v}_K^2}{(3N-6) k_B},$$

Berendsenův termostat

$$\ddot{\vec{r}}_K = \vec{F}_K / M_K - \eta (T_{\text{kin}} - T) \dot{\vec{r}}_K,$$

➤ Nosého-Hooverův termostat.

MD simulace - shrnutí

Postup

- volba interakčního modelu
- volba počtu částic
- volba velikosti základní buňky („nádoby“)
- nastavení počáteční podmínky
 - polohy částic
 - rychlosti částic
- numerická integrace pohybových rovnic
 - ekvilibrizace (ustavení termodynamické rovnováhy)
 - simulace (sběr dat)
- vyhodnocení dat (výpočet časových středních hodnot jako aritmetických průměrů)

Doporučená literatura

I. NEZBEDA, J. KOLAFKA, M. KOTRLA

Úvod do počítačových simulací, kap. 3 a 7
Karolinum, Praha 2003

D. C. RAPAPORT

The Art of Molecular Dynamics Simulations, kap. 1 - 3
Cambridge University Press, Cambridge 2004

M. M. WOOLFSON, G. J. PERT

An Introduction to Computer Simulation, kap. 3.5
Oxford University Press, New York 1999

A. HINCHLIFFE

Molecular Modelling for Beginners, kap. 9
J. Wiley, Chchester 2006