§ Podstawy metody dynamiki molekularnej.

Dynamika Hamiltonowska

$$\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \text{const.}$$

$$\vec{p}_i = m\dot{\vec{r}}_i$$

$$\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{2m}\sum_i \vec{p}_i^{\,2} + U(\vec{r}^N) \equiv E \qquad (1)$$

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i}\dot{\vec{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}\dot{\vec{r}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \qquad (2)$$

Gdy $\mathcal{H}$ nie zależy od czasu

$$0 = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i}\dot{\vec{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}\dot{\vec{r}}_i \qquad (3)$$

Różniczkując (1)

$$0 = \frac{1}{m}\sum_i \vec{p}_i\dot{\vec{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}\dot{\vec{r}}_i$$

$$= \cancel{\tfrac{1}{m}}\sum_i \dot{\vec{r}}_i\dot{\vec{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}\dot{\vec{r}}_i \qquad (4)$$

z (3) i (4)

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} = \dot{\vec{r}}_i}$$

Poza tym z (4)

$$\sum_i \left(\dot{\vec{p}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}\right)\dot{\vec{r}}_i = 0$$

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} = -\dot{\vec{p}}_i}$$

Dynamika Newtonowska

Ponieważ $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = -\vec{F}_i$

oraz $\dot{\vec{p}}_i = m\ddot{\vec{r}}_i$

więc

$$\boxed{\vec{F}_i = m\ddot{\vec{r}}_i}$$

Uwaga: równania Hamiltona są również prawdziwe dla $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}, t)$

Trajektorie w przestrzeni fazowej

Przykład - oscylator harmoniczny.

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

$$\mathcal{H} = E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

$$\left(\frac{p}{(2mE)^{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{x}{\left(\frac{2E}{k}\right)^{1/2}}\right)^2 = 1$$

Trajektorie są w tym przypadku elipsami.

Jak moglibyśmy w sposób numeryczny dostać te trajektorie?

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \dot{x} \qquad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = \dot{p}$$

$$\frac{p}{m} = \dot{x} \qquad kx = -\dot{p}$$

Eliminując czas dostajemy

$$\frac{dx}{dp} = \frac{p}{m}\left(\frac{-1}{kx}\right)$$

Można ~~t~~ to równanie całkować przez rozdzielenie zmiennych lub numerycznie.

§ Algorytmy dynamiki – przykład

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2x(t)}{dt^2} + \dots$$

w metodzie Eulera

$$\begin{cases} x(t+\Delta t) \cong x(t) + \dot{x}(t)\Delta t \\ v(t+\Delta t) \cong v(t) + \dot{v}(t)\Delta t \end{cases}$$

Lecz $\dot{x}(t) = v(t)$

Dla oscylatora harmonicznego

$$\dot{v}(t) = \ddot{x}(t) = -\frac{k}{m}x(t) = -\omega^2 x(t)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Dla oscylatora

$$\begin{cases} x(t+\Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t \\ v(t+\Delta t) = v(t) - \omega^2 x(t)\Delta t \end{cases}$$

§ Badanie stabilności algorytmów MD)

Niech $e_x(t)$ i $e_v(t)$ całkowite, lokalne błędy położenia i prędkości:

$$e_x(t) = x'(t) - x(t)$$

$$e_v(t) = v'(t) - v(t)$$

przybliżone rozwiązania   ścisłe rozwiązania

Rozważmy algorytm Eulera.

Zapisując równania Eulera dla ścisłych i przybliżonych rozwiązań i odejmując stronami dostajemy równania ewolucji błędów.

$$\begin{cases} e_x(t+\Delta t) = e_x(t) + e_v(t)\Delta t \\ e_v(t+\Delta t) = e_v(t) - \omega^2 e_x(t)\Delta t \end{cases}$$

w zapisie wektorowym:

$$\vec{e}(t+\Delta t) = A\,\vec{e}(t)$$

$$\vec{e} = \begin{bmatrix} e_x \\ e_v \end{bmatrix} \qquad A = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t \\ -\omega^2\Delta t & 1 \end{bmatrix}$$

A - macierz stabilności; nazywana też macierzą wzmocnienia

Twierdzenie

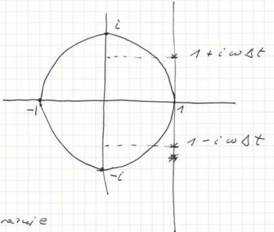
Jeżeli A ma jakąkolwiek wartość własną, która leży poza jednostkowym okręgiem na płaszczyźnie zespolonej (czyli gdy $|\lambda| > 1$) wtedy A wzmacnia błędy i algorytm jest niestabilny

$$|A - \lambda I| = 0$$ ← Rozważmy przykład algorytmu Eulera

stąd $\lambda = 1 \pm \Delta t \sqrt{-\omega^2}$

$$= 1 \pm i \omega \Delta t$$

Wniosek dla dowolnego Δt $|\lambda| > 1$ i metoda Eulera jest niestabilna,



co obrazuje powyższy schemat.

Dowód w/w twierdzenia

$\vec{e}(t+\Delta t) = A\,\vec{e}(t)$, iterujemy

$\vec{e}^{\,n+1} = A\,\vec{e}^{\,n}$

Wykonujemy transformację podobieństwa, która diagonalizuje macierz A

$$S^{-1}e^{n+1} = S^{-1}A\underbrace{S\,S^{-1}}_{I}e^{n}$$

$$\left(S^{-1}e^{n+1}\right) = \left(S^{-1}AS\right)\left(S^{-1}e^{n}\right)$$

Pomijam dla prostoty oznaczenia wektorów, korzystam też z prawa łączności działania macierzowego.

$e'^{n} \stackrel{df}{=} S^{-1}e^{n}$ przetransformowany wektor błędu

$e'^{n+1} \stackrel{df}{=} S^{-1}e^{n+1}$

$A' = S^{-1}AS$ diagonalna

$$e'^{n+1} = A'e'^{n}$$

gdzie

$$A' = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \ddots \; \lambda_k \end{bmatrix}$$ diagonalna.

Na diagonali wartości własne, wynikające z równania $\det(A-\lambda I)=0$.

Iterujemy

$$e'^{n+1} = A'e'^{n} = (A')^2 e'^{n-1} = \dots = (A')^n e' \quad (*)$$

$$(A')^n = \begin{bmatrix} \lambda_1^n & & & 0 \\ & \lambda_2^n & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_k^n \end{bmatrix}$$

Wniosek

Z równania $(*)$ wynika, że jeżeli jakakolwiek wartość własna macierzy A leży poza jednostkowym okręgiem (tzn. $|\lambda| > 1$) wtedy początkowy błąd e' będzie się wzmacniał.

Z kolei, ponieważ $e = Se'$, więc e również będzie się wzmacniać.

Uogólnienie zagadnienia dla macierzy wzmocnienia

$B^{n+1} = Ae^n$ (bardziej ogólny schemat)

Macierz wzmocnienia jest wtedy $B^{-1}A$.

Można jednak uniknąć odwracania macierzy.

$$0 = \det(B^{-1}A - \lambda I) = \det(B^{-1}A - \lambda(B^{-1}B))$$
$$= \det(B^{-1}(A - \lambda B)) = \det(B^{-1}) \det(A - \lambda B)$$
$$\Rightarrow \frac{1}{\det(B^{-1})} \det(A - \lambda B) = 0 \Rightarrow \det(A - \lambda B) = 0$$

Należy rozwiązać to zagadnienie.

Algorytm Verleta jest dość dobry (m.in. z punktu widzenia stabilności).
Algorytm "Velocity-Verlet" jest lepszy.

Zarys analizy stabilności algorytmu "żabiego skoku".

$$\begin{cases} x^{n+1} = x^n + v^{n+\frac{1}{2}}\Delta t \\ v^{n+\frac{1}{2}} = v^{n-\frac{1}{2}} + \frac{F^n}{m}\Delta t \end{cases}$$

$$x = X + e_x$$
$$v = V + e_v$$

Przy założeniu, że "e" małe, $F(x^n + e_x^n)$ może być rozwinięte w szereg Taylora

$$e_x^{n+1} = e_x^n + e_v^{n+\frac{1}{2}}\Delta t$$
$$e_v^{n+\frac{1}{2}} = e_v^{n-\frac{1}{2}} + \frac{\frac{dF^n}{dx}}{m}\Delta t\, e_x^n$$
$$= e_v^{n-\frac{1}{2}} - \Omega^2 \Delta t\, e_x^n$$

$$e^n = \begin{bmatrix} e_x^n \\ e_v^{n-\frac{1}{2}} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & -\Delta t \\ 0 & 1 \end{bmatrix} e^{n+1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\Omega^2\Delta t & 1 \end{bmatrix} e^n$$

Równanie ewolucyjne błędu dla algorytmu "leap-frog" (żabiego skoku).