

PACS: 02.70, 05.20.Gg, 05.70.Ln, 05.20.Jj, 47.11.Mn, 87.14.Gg

А.А. Самолетов

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕМПЕРАТУРА ТЕРМОСТАТА И ЭРГОДИЧНОСТЬ СХЕМЫ НОЗЕ–ХУВЕРА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 2 сентября 2019 года

Модифицирована схема конфигурационного термостата Нозе–Хувера таким образом, что контроль температуры применен ко всем динамическим переменным системы. Доказано в численных экспериментах, что схема модифицированного конфигурационного термостата обладает улучшенным свойством эргодичности при сохранении преимуществ классического метода Нозе–Хувера. Показано, что динамический контроль температуры всех фазовых переменных системы требует минимальных вычислительных затрат и является экономически выгодным в сравнении с классической схемой Нозе–Хувера.

Ключевые слова: термостат, метод Нозе–Хувера, выражение температуры, инструменты контроля температуры

Инструменты динамического контроля статистических свойств физических систем, находящихся в контакте с тепловым резервуаром (термостаты), широко применяются в методе молекулярной динамики [1–5]. Их область применения включает актуальные направления исследований: разработку и тестирование новых функциональных материалов, поиск новых лекарств, обработку больших массивов данных и многое другое.

Термостаты – специальная модификация уравнений движения физической системы, моделирующая тепловой обмен с тепловым резервуаром таким образом, что для модифицированной динамики инвариантно каноническое распределение Гиббса. Инвариантность этого распределения еще не гарантирует его единственность, т.е. генерацию любой фазовой траекторией системы. Дополнительно требуется выполнение эргодической гипотезы, иными словами, для почти всех начальных условий траектория системы проводит в каждом элементе объема фазового пространства равной вероятности (в элементе объема фазового пространства, взятом с каноническим весом) равное количество времени [6,7]. Это означает равенство среднего по времени среднему по каноническому ансамблю для почти всех начальных данных. Свойство эргодичности имеет смысл только по отношению к данной вероятностной мере (в нашем случае – по отношению к каноническому

распределению Гиббса). Если система эргодическая, то почти каждая ее траектория содержит всю статистическую информацию о системе.

Доказательство справедливости эргодической гипотезы для конкретной динамической системы связано со значительными трудностями. Известно, что большинство систем, представляющих физический интерес, не являются эргодическими. Тем не менее для практического применения термостатов эргодическая гипотеза предполагается справедливой, что позволяет вычислять различные физические характеристики.

Существуют и используются как детерминированные, так и стохастические термостаты [4,5,8–11]. Недавно оба класса были изучены в рамках единого подхода, который базируется на основных законах статистической физики [12]. В цитируемой статье результат представлен в абстрактном математическом виде, что затрудняет его понимание широкой аудиторией пользователей. Возникает необходимость исследования частных случаев в сравнении с наиболее распространенными схемами моделирования.

Для практических целей наиболее часто используемым является метод Нозе–Хувера [13,14]. Хотя известно, что этот термостат часто не является эргодическим, тем не менее практика его применения в физических моделях считается приемлемой. В то же время выполнено немало исследований эргодичности термостатов в случае простых физических систем, например гармонического осциллятора [15–20]. Для таких систем удается доказать математически строго, что эргодическими они не являются [21,22].

Цель данной работы – сравнительный анализ двух видов детерминистических термостатов: конфигурационного термостата Нозе–Хувера и близких к нему термостатов, дополнительно оснащенных контролем температуры по методу [12], а также получение ответа на утилитарный вопрос: до какой степени использование дополнительных возможностей, предоставляемых выражениями температуры, отнесенными к переменным термостата, при прочих равных условиях и минимальных дополнительных вычислительных затратах способно улучшить практическую эргодичность термостатов.

Выражение температуры и термостаты

В работе [12] доказано, что в основе любой и каждой схемы термостатирования лежит то или иное выражение температуры. Напомним, выражением температуры называется функция состояния системы $\Theta(x, \vartheta)$, $x \in M$, где M – фазовое пространство системы, которая явно зависит от температуры ϑ и удовлетворяет условию

$$\int_M \Theta(x, \vartheta) d\mu_\vartheta(x) = 0$$

для всех значений $\vartheta > 0$. Используются следующие обозначения: $\vartheta = k_B T$ (где k_B – постоянная Больцмана, T – температура), $d\mu_\vartheta(x) = Z^{-1} \exp\{-\vartheta^{-1} H(x)\} dx$ – каноническое распределение. Аналогично для системы термостата

$$\int_{M^*} \Theta^*(y, \vartheta) d\mu_{\vartheta}^*(y) = 0,$$

где $d\mu_{\vartheta}^*(y) \propto \exp\{-\vartheta^{-1}H^*(y)\} dy = \rho^*(y)dy$, $y \in M^*$, M^* – фазовое пространство термостата. Эргодическая гипотеза предполагает, что аналогичные соотношения справедливы и для средних по времени для почти всех начальных условий.

Исходя их уравнений движения общего случая [12]:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \mathbf{J}_x \nabla_x H(x) + \sum_k \Theta_k^*(y, \vartheta) \boldsymbol{\varphi}_k(x), \\ \dot{y} &= \mathbf{J}_y \nabla_y H^*(y) - \sum_l \Theta_l(x, \vartheta) \boldsymbol{\varphi}_l^*(y) \end{aligned}$$

с выражениями температуры

$$\begin{aligned} \Theta_l(x, \vartheta) &= \boldsymbol{\varphi}_l(x) \nabla_x H(x) - \vartheta \nabla_x \boldsymbol{\varphi}_l(x), \\ \Theta_k^*(y, \vartheta) &= \boldsymbol{\varphi}_k^*(y) \nabla_y H^*(y) - \vartheta \nabla_y \boldsymbol{\varphi}_k^*(y), \end{aligned}$$

определенными для наборов во многом произвольных векторных полей $\{\boldsymbol{\varphi}_k(x)\}_{(k)}$ и $\{\boldsymbol{\varphi}_l^*(y)\}_{(l)}$, рассмотрим далее конфигурационный (основанный

на теореме вириала) аналог термостата Нозе–Хувера. В результате для одномерной физической системы с гамильтонианом

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

и гамильтонианом термостата

$$H^*(\xi) = W(\xi)$$

получаем уравнения движения

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} - W'(\xi)q + \varphi_q(p) [\xi W'(\xi) - \vartheta], \\ \dot{p} &= -V'(q) + \varphi_p(q) [\xi W'(\xi) - \vartheta], \\ \dot{\xi} &= -\varphi_q(p)V'(q)\xi - \varphi_p(q) \frac{p}{m} \xi + [qV'(q) - \vartheta], \end{aligned} \quad (1)$$

где $\varphi_q(p)$ и $\varphi_p(q)$ – произвольные функции своих аргументов. В частном случае $\varphi_q(p) \equiv 0$ и $\varphi_p(q) \equiv 0$ уравнения движения (1) сводятся к вириальной форме уравнений Нозе–Хувера [8,9]:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} - W'(\xi)q, \\ \dot{p} &= -V'(q), \\ \dot{\xi} &= qV'(q) - \vartheta. \end{aligned}$$

Нетрудно проверить, что каноническая плотность распределения

$$\rho \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} \left[\frac{p^2}{2m} + V(q) + W(\xi) \right] \right\}$$

инвариантна для этой динамической системы безотносительно к выбору функций $\varphi_q(p)$ и $\varphi_p(q)$. Данное важное обстоятельство, позволяющее взять эти функции в виде соответствующих выражений температуры, будет использовано в следующем разделе.

В целом динамическая система (1) в сравнении с классическими уравнениями Нозе–Хувера выигрывает в общности и в то же время (важно!) не использует дополнительных динамических переменных.

Насколько известно автору, аналог уравнений (1) отсутствует в литературе.

Численные эксперименты

На примере гармонического осциллятора (представляет наиболее суровый тест на эргодичность)

$$V(q) = \frac{1}{2} kq^2$$

и конфигурационного термостата

$$W(\xi) = \frac{1}{2} \kappa \xi^2,$$

когда инвариантная плотностью распределения имеет вид

$$\rho \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kq^2 + \frac{1}{2} \kappa \xi^2 \right] \right\},$$

выполним сравнительные численные эксперименты при различном выборе функций $\varphi_q(p)$ и $\varphi_p(q)$. В явном виде соответствующие динамические уравнения с дополнительным контролем температуры, отнесенным к конфигурационной переменной фазового пространства термостата, имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} - \kappa \xi q + \varphi_q(p) \left[\kappa \xi^2 - \vartheta \right], \\ \dot{p} &= -V'(q) + \varphi_p(q) \left[\kappa \xi^2 - \vartheta \right], \\ \dot{\xi} &= -\varphi_q(p) V'(q) \xi - \varphi_p(q) \frac{p}{m} \xi + \left[kq^2 - \vartheta \right]. \end{aligned}$$

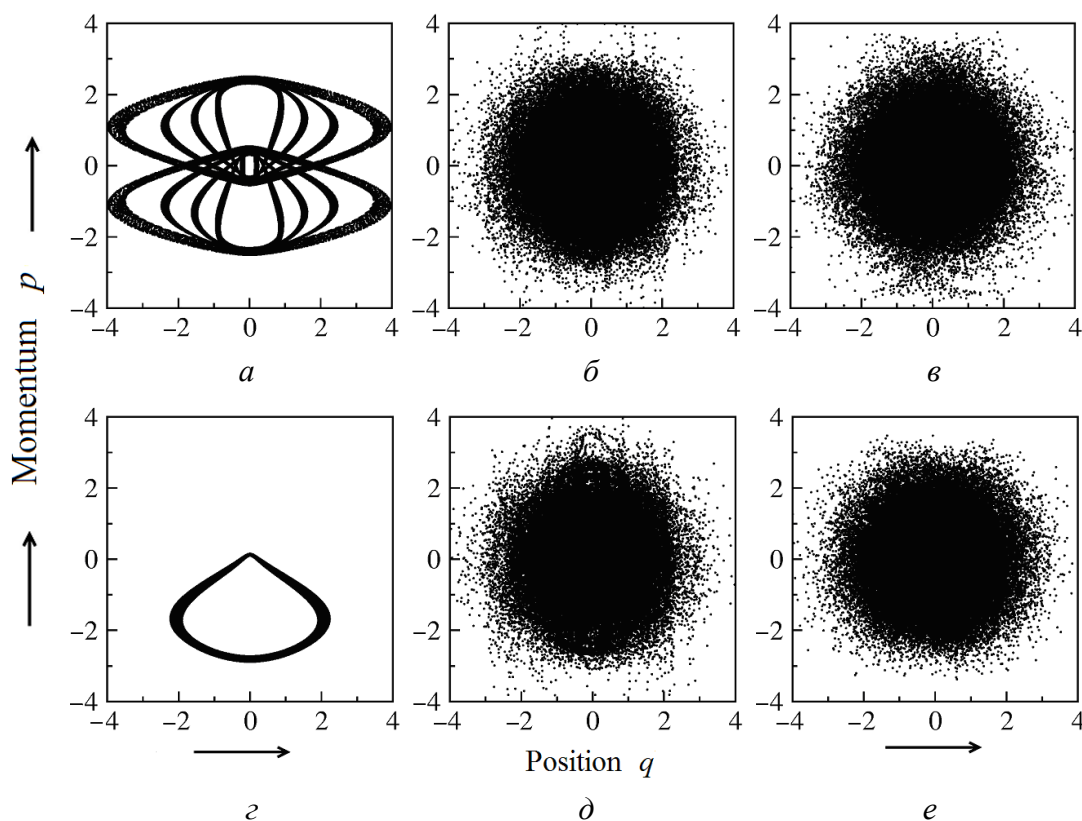
Одновременно положив $\varphi_q(p) \equiv 0$, $\varphi_p(q) \equiv 0$, получаем конфигурационный термостат Нозе–Хувера

$$\dot{q} = \frac{p}{m} - \kappa \xi q,$$

$$\dot{p} = -V'(q),$$

$$\dot{\xi} = kq^2 - \vartheta,$$

с которым необходимо выполнить сравнение практической эргодичности.



	$\varphi 1$	$\varphi 2$	$\varphi 3$
i1	a	b	v
i2	z	d	e

жс

Рис. 1. Проекция траекторий термостатированного гармонического осциллятора на фазовую плоскость (p, q) , генерированные для трех динамических систем и двух начальных условий в соответствии со схемой жс

Все численные эксперименты проведены для следующих наборов функций $\{\varphi_p(q), \varphi_q(p)\}$:

$$\varphi 1: \{\varphi_p(q) \equiv 0, \varphi_q(p) \equiv 0\},$$

$$\varphi 2: \{\varphi_p(q) = q, \varphi_q(p) = p\},$$

$$\varphi 3: \left\{ \varphi_p(q) = qV'(q) - \vartheta, \varphi_q(p) = \frac{1}{m} p^2 - \vartheta \right\}$$

и начальных данных

$$i1: q(0) = 0.15, p(0) = 0, \lambda(0) = 0,$$

$$i2: q(0) = 0, p(0) = 0.15, \lambda(0) = 0$$

при прочих равных параметрах, которые мы полагаем равными единице, а именно: $m=1$, $k=1$, $\kappa=1$, $\mathcal{Q}=1$. Для генерации траекторий протяженностью $t=10^4$ использован метод Рунге–Кутты четвертого порядка с длиной шага $\Delta t=0.01$.

Результаты экспериментов организованы и представлены на рис. 1 согласно схеме, приведенной на рис. 1,ж. На рисунке показаны проекции траекторий динамической системы (1) на фазовую плоскость (p, q) . Они ясно демонстрируют, что двойной контроль температуры, осуществляемый для переменных как физической системы, так и термостата, существенно улучшает эргодические свойства термостата Нозе–Хувера с единственной дополнительной переменной. Траектории заполняют все доступное фазовое пространство и с хорошей точностью генерируют требуемую каноническую плотность распределения. Видимой зависимости от начальных условий не обнаруживается (в ограниченном контексте выполненных экспериментов). Контраст с классической динамикой Нозе–Хувера оказывается разительным.

Рис. 2 представляет сравнение плотностей распределения вероятностей переменной импульса гармонического осциллятора, генерируемых траекториями, соответствующими фазовым портретам z и e на рис. 1, на фоне точной теоретической кривой. В противоположность динамике Нозе–Хувера термостат с двойным контролем температуры генерирует каноническое распределение с хорошей точностью.

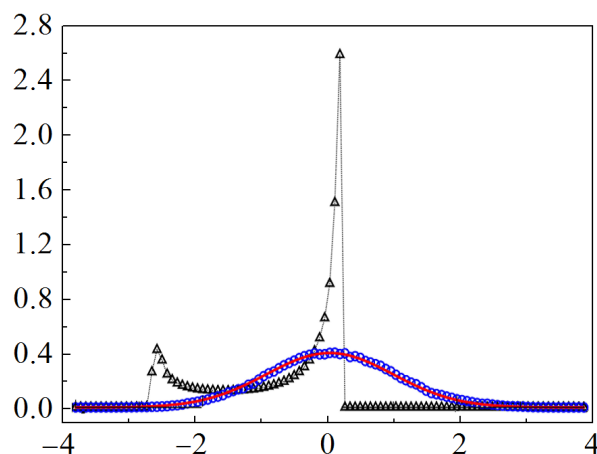


Рис. 2. Плотность распределения вероятностей импульсной переменной p термостатированного гармонического осциллятора: ▲ – классический термостат Нозе–Хувера (соответствует эксперименту z на рис. 1); ● – термостат, модифицированный в соответствии с системой уравнений (1) и экспериментом e на рис. 1; ■ – теоретическая кривая

Заключение

В рамках подхода [12] к интерпретации и математическому описанию инструментов динамического контроля температуры мы рассмотрели конфигурационный метод Нозе–Хувера с единственной дополнительной переменной. Последняя интерпретируется как отнесенная к той части теплового резервуара, которая возмущена и вовлечена в совместное движение с физической системой. Это означает, что динамический тепловой контроль данной подсистемы так же важен, как контроль физической системы. При сохранении одной дополнительной переменной получены расширенные уравнения термостата Нозе–Хувера как частный случай общего вида детерминированных уравнений движения [12]. Стоит отметить, что в расширенной динамике Нозе–Хувера все переменные подлежат термостатированию. Затем мы сравниваем уравнения Нозе–Хувера и расширенные уравнения Нозе–Хувера с позиции их эргодичности и демонстрируем значительное улучшение этого свойства, в то время как используемые вычислительные затраты остаются минимальными. Для систем со многими степенями свободы ожидается, что расширенный термостат Нозе–Хувера даст больше преимуществ. Действительно, в этом случае единственная дополнительная переменная Нозе–Хувера контролирует только общую кинетическую энергию. Но сложная молекулярная система часто содержит как быстрые, так и медленные степени свободы, что может препятствовать поддержанию одинаковой температуры для всех степеней свободы. Напротив, расширенная динамика Нозе–Хувера обеспечивает одновременное управление температурой всех степеней свободы с минимальными вычислительными затратами. Последнее обстоятельство является немаловажным также и с экономической точки зрения.

1. *M.P. Allen, D.J. Tildesley*, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press (1989).
2. *D. Frenkel, B. Smit*, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, Elsevier (2002).
3. *M. Tuckerman*, Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation, Oxford University Press (2010).
4. *B. Leimkuhler, C. Matthews*, Molecular Dynamics: With Deterministic and Stochastic Numerical Methods, Springer (2015).
5. *W.G. Hoover*, Computational Statistical Mechanics, Elsevier Science (2012).
6. *A.Ya. Khinchin*, Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover Publications, Inc., New York (1949).
7. *V.I. Arnol'd, A. Avez*, Ergodic Problems of Classical Mechanics, W.A. Benjamin, New York (1968).
8. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain*, J. Stat. Phys. **128** 1321 (2007); DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
9. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain*, J. Chem. Phys. **132** 246101 (2010); DOI: 10.1063/1.3453655.
10. *B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil*, J. Stat. Phys. **135**, 261 (2009); DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.

11. *O.G. Jepps, L. Rondoni*, J. Phys. A: Math. Gen. **43**, 133001 (2010); DOI: 10.1088/1751-8113/43/13/133001.
12. *A. Samoletov, B. Vasiev*, J. Chem. Phys. **147**, 204106 (2017); DOI: 10.1063/1.4993976.
13. *S. Nosé*, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
14. *W.G. Hoover*, Phys. Rev. **A31**, 1695 (1985).
15. *W.G. Hoover, J.C. Sprott, C.G. Hoover*, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. **32**, 234 (2016).
16. *W.G. Hoover, J.C. Sprott, P.K. Patra*, Phys. Lett. **A379**, 2935 (2015).
17. *A.N. Artemov*, J. Stat. Phys. **174**, 992 (2019).
18. *A.H. Артемов*, ФТВД **29**, № 2, 72 (2019).
19. *P.K. Patra, B. Bhattacharya*, Phys. Rev. **E90**, 043304 (2014).
20. *H. Watanabe, H. Kobayashi*, Phys. Rev. **E75**, 040102 (2007).
21. *F. Legoll, M. Luskin, R. Moeckel*, Arch. Ration. Mech. Anal. **184**, 449 (2007).
22. *F. Legoll, M. Luskin, R. Moeckel*, Nonlinearity **22**, 1673 (2009).

A.A. Samoletov

CONFIGURATIONAL TEMPERATURE OF A THERMOSTAT AND ERGODICITY OF THE NOSÉ–HOOVER SCHEME

The Nosé–Hoover configurational thermostat scheme is modified so that a temperature control tool is applied to all dynamic variables of a system. It was proved by numerical experiments that the modified configurational thermostat scheme has an improved ergodicity property while maintaining the advantages of the classical Nosé–Hoover method. It is shown by comparison with the classical Nosé–Hoover scheme, that the dynamic temperature control of all phase variables of a system requires minimal computational costs and, thus, will be an economically viable method of thermostating complex multiscale dynamical systems.

Keywords: deterministic thermostat, Nosé–Hoover method, temperature expression, temperature control tool, ergodicity

Fig. 1. Projections of trajectories of a thermostatted harmonic oscillator onto the physical phase space (p, q) generated for three dynamical systems under two initial conditions and shown in accordance with the scheme \mathcal{H}

Fig. 2. The probability density of the momentum variable, p , of a thermostatted harmonic oscillator: \blacktriangle – classical Nosé–Hoover thermostat (corresponds to the experiment (ε) in Fig. 1); \bullet – the thermostat modified in accordance with the system of equations (1) and corresponding to experiment (e) shown in Fig. 1; \blacksquare – theoretical curve