

Afleiding en implementatie van
bewegingsvergelijkingen voor isotherme en isobare
Moleculaire Dynamica simulaties

Sven Rogge

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. ir. Toon Verstraelen
Begeleider: Louis Vanduyfhuys

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master of Science in Engineering Physics

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2013-2014





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling.

Voorwoord

Het was een heldere koude dag in april, en de klokken sloegen dertien. Meer dan een jaar geleden intussen brak het moment aan waarop een student beseft dat een belangrijk hoofdstuk in zijn leven aan zijn finale paragraaf toe is: het kiezen van een onderwerp voor zijn masterproef. De keuzemogelijkheden waren uitgebreid, mijn verwachtingen hooggespannen. De voorbije jaren hadden duidelijk gemaakt dat cursussen die starten vanuit de fundamentele natuurkunde, en behendig laveren tussen theoretische afleidingen teneinde relevante en verificerbare resultaten te bekomen, mij het meest aanspraken. Indien mogelijk, zou mijn thesis op dezelfde leest geschoeid zijn.

In de lijst met mogelijke onderwerpen spraken er mij een aantal in het bijzonder aan – niet toevallig allen aangeboden door het Centrum voor Moleculaire Modelling (CMM) – die de brug slaan tussen theorie en praktijk. De uiteindelijke keuze voor dit onderwerp sluit volledig aan bij die gedachte. Hoewel de fundamentele waarop deze thesis gebouwd is, teruggrijpen tot de negentiende eeuw, vinden de uiteindelijke geïmplementeerde bewegingsvergelijkingen onder andere hun toepassing in de karakterisatie van nieuwe materialen. Het is uiteraard aan u, als lezer van deze thesis, om te oordelen of deze tekst erin slaagt die gedachte in praktijk om te zetten, en mijn passie voor dit onderwerp over te brengen.

De totstandkoming van deze masterproef is echter niet alleen mijn verdienste. Velen hebben bijgedragen, gecorrigeerd en gestuurd, en zodoende geleid tot het werk dat nu voor u ligt. Een uitgebreid dankwoord aan deze mensen is dan ook zeker op zijn plaats.

Vooreerst wens ik mijn promotoren, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck en prof. dr. ir. Toon Verstraelen te bedanken voor het delen van hun uitgebreide ervaring. Dankzij jullie inspanningen en ideeën bij de onvermijdbare hindernissen gedurende het afgelopen jaar, en dankzij jullie kritische kanttekeningen bij de tussentijdse rapporten, is het objectief van deze thesis nooit uit het oog verloren, en is de thesis uitgroeid tot dit resultaat.

Ook mijn begeleider, Louis, verdient een bijzondere vermelding in dit dankwoord. Al vanaf de keuze van het onderwerp wist je mijn interesse in dit onderwerp aan te wakkeren. Zowel bij theoretische als bij praktische vragen nam je uitgebreid de tijd om mij van een antwoord te voorzien. Dankzij jouw inspanningen en enthousiasme heb ik in ijltempo het simulatiepakket yaff en de programmeertaal Python leren gebruiken, en is mijn interesse in het verderzetten van dit onderzoek nog toegenomen.

Hiernaast ben ik ook een woord van dank verschuldigd aan de andere leden van het CMM voor hun inbreng in dit werk en het creëren van de motiverende werksfeer. In het bijzonder wens ik prof. em. dr. Michel Waroquier te bedanken voor zijn steun en raad; An, voor haar interesse en opmerkingen; en Kurt, voor de puntjes op de al dan niet spreekwoordelijke i te plaatsen. Doorheen dit werk is ook de hulp van volgende personen onontbeerlijk gebleken: Stijn, voor zijn begrijpbare inleiding tot de symplectische voorwaarde; Ward voor de eerste hulp bij computationele problemen; Kim, voor de kritische blik op dit finaal document; en

Jeroen en Kristof, voor het voorzien van referentiesimulaties en de enthousiaste sfeer in het bureau.

Ook mijn medethesisstudenten Ruben, Pieter en Steven verdienen een vermelding in dit dankwoord. Het schrijven van een thesis gaat onvermijdelijk gepaard met momenten waarbij frustraties aan het oppervlak komen, waarbij het schrijven al eens minder vlot gaat. Dankzij jullie luisterend oor en jullie aanwezigheid zijn deze momenten echter beperkt gebleven, en kan ik tevreden terugkijken op de gezellige gesprekken het afgelopen thesisjaar.

Ten slotte wens ik ook mijn ouders en zus, en bij uitbreiding de rest van de familie te bedanken voor hun onvoorwaardelijke steun – het humeur van een thesisstudent nabij deadlines maakt immers rare sprongen. In het bijzonder wens ik hen ook te danken voor de mogelijkheden die ze mij de afgelopen jaren geboden hebben, en voor hun bemoedigingen, zowel in het verleden als naar de toekomst toe.

Sven Rogge
1 juni 2014

Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.



Sven Rogge
1 juni 2014

Copyright agreement

The author gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.

In case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.



Sven Rogge
June 1, 2014

Afleiding en implementatie van bewegingsvergelijkingen voor isotherme en isobare Moleculaire Dynamica simulaties

door

Sven ROGGE

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique VAN SPEYBROECK, prof. dr. ir. Toon VERSTRAELEN
Begeleider: ir. Louis VANDUYFHUYS

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
MASTER OF SCIENCE IN ENGINEERING PHYSICS

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe LEYS
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2013–2014

Samenvatting

In dit werk wordt nagegaan op welke wijze de bewegingsvergelijkingen voor moleculaire constituenten kunnen afgeleid en geïmplementeerd worden in aanwezigheid van een thermostaat en/of barostaat. Op basis van het extenderen van de originele Lagrangiaan worden op deze manier de bewegingsvergelijkingen horende bij de Nosé–Hooverthermostaat en –thermostaatketen en de Martyna–Tobias–Kleinbarostaat opgesteld. Via de Trotterexpansie van de Liouville–operator worden deze bewegingsvergelijkingen gediscretiseerd en geïmplementeerd als aanvulling op het bestaande simulatiepakket yaff.

Bij elk van deze ensembles worden de behouden grootheden gedefinieerd, om zo de bekomen algoritmes eenvoudig te kunnen valideren. Als verificatie worden ook uitgebreidere methodes uitgewerkt die gebruikmaken van de theoretische temperatuurs- en drukdistributie en het vermogenspectrum. De bekomen algoritmes worden bovendien aangewend in de bepaling van enkele dynamische eigenschappen van MIL-53(A1), met name de warmtecapaciteit en het ademend gedrag van dit nanoporeus materiaal.

Trefwoorden

Moleculaire Dynamica, statistische mechanica, kanonisch ensemble, isotherm–isobaar ensemble, moleculaire modellering

Derivation and implementation of equations of motion for isothermal and isobaric Molecular Dynamics simulations

Sven Rogge

Supervisor(s): Louis Vanduyfhuys, Toon Verstraelen, Veronique Van Speybroeck

Abstract—This work addresses the derivation and implementation of the equations of motion of molecular constituents in the presence of a thermostat and/or barostat. These equations of motion are established based on the extension of the Lagrangian, and yield via the Trotter expansion of their Liouville operator a discretized set of update equations which can be implemented in simulation packages. The obtained algorithms are validated through conserved quantities, simulated temperature and pressure distributions and the power spectrum associated to water, diamond and MIL–53(Al). The techniques are also applied to characterize some properties of the MIL–53(Al) metal–organic framework, in particular the heat capacity and breathing behavior of this nanoporous material.

Keywords—Molecular Dynamics, statistical mechanics, canonical ensemble, isothermal–isobaric ensemble, molecular modeling

I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

COMPUTATIONAL simulations have become an indispensable asset in materials research for advanced purposes. To determine the microscopic movement of the constituents of these materials, equations of motion should be available to update their positions at each time step. To mimic the experimental environment, these equations should be extended to capture the experimental constraints, such as a constant temperature or a constant applied pressure. The pioneering work of Andersen first demonstrated how these equations are altered in the presence of a thermostat and a barostat by introducing fictitious stochastic forces [1]. However, if one wishes to determine dynamical properties, a deterministic approach is indispensable, which is provided in this work.

In this thesis, deterministic equations of motion are presented, starting from an extension of the Lagrangian, followed by the derivation of these equations via the Hamiltonian formalism. These equations are then discretized using Trotter’s expansion of the Liouville operator, and implemented in `yaff`, an in-house simulation package aiming at the static and dynamic characterization of molecular structures based on force fields, developed at the Center for Molecular Modeling (CMM) [2]. These algorithms are then thoroughly validated and applied to characterize some properties of MIL–53(Al).

Since a molecular system typically consists of a vast amount of particles – of the order of the number of Avogadro, i.e. 10^{23} particles per mole, the principles of

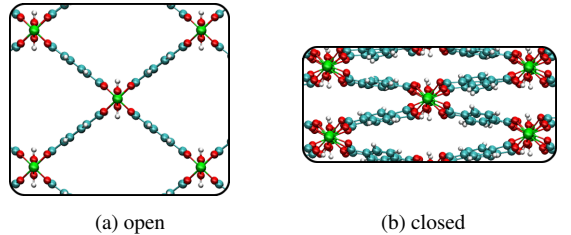


Fig. 1: Depiction of the breathing of MIL–53, between the (a) open and (b) closed configuration.

statistical physics will be applied to describe a system based on its partition function and the properties derived from it. Moreover, considering that the phase space of the system is still too sizable, algorithms should be employed to efficiently sample the potential energy surface in this phase space, which is where Molecular Dynamics (MD) comes into play. An MD algorithm determines the forces in the current configuration, and subsequently updates this configuration to the next one, based on the equations of motion. These equations need to be derived for the ensembles of interest: the microcanonical (Sec. II), the canonical (Sec. III) and the isothermal–isobaric ensemble (Sec. IV). The obtained algorithms are validated in Sec. V and applied in Sec. VI to characterize the MIL–53(Al) framework, which is the prototype example of a flexible metal–organic framework and is shown in Fig. 1 [3][4].

II. THE MICROCANONICAL ENSEMBLE

The microcanonical ensemble describes a system under conditions of a constant number of atoms n , a constant volume V and a constant energy E . The Lagrangian for a system of masses m_i , determined by N_f generalized coordinates q_i and a potential energy \mathcal{V} , is given under these constraints by

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{q}_i^2}{2} - \mathcal{V}. \quad (1)$$

Following the Hamiltonian formalism, one can derive the corresponding equations of motion, which are found to be the classical Newtonian equations. In order to be used in a computer algorithm, these equations should be discretized. The obvious choice for a Taylor expansion yields a feasible result, but does not contain

S. Rogge is with the Center for Molecular Modeling, Ghent University (UGent), Ghent, Belgium. E-mail: Sven.Rogge@UGent.be.

any information on the propagation of the error introduced by this expansion. Moreover, it is not guaranteed that the symplectic condition, an inherent property of all solutions of Hamilton's equations [5], is met. Therefore, a more general approach using the Liouville operator associated with the equations of motion is followed, which is subsequently discretized using Trotter's expansion [6].

III. THE CANONICAL ENSEMBLE

Since experimental techniques preferably impose a certain temperature T on the system instead of a constant energy E , the canonical or NVT ensemble is of more practical interest. Several techniques exist to thermostat the equations of motion, but are usually stochastic (Andersen [1] and Langevin thermostat [7]) or do not reproduce the canonical ensemble exactly (Berendsen thermostat [8]), leading to unphysical results.

A. Nosé and Nosé–Hoover thermostat

The extended Lagrangian method followed in this work is based on the work of Nosé [9][10], in which the Lagrangian of a system of n atoms with coordinates \mathbf{r}_i is extended to incorporate fictitious thermostat variables s and \dot{s} :

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V} + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - L k_B T \ln s, \quad (2)$$

with k_B the Boltzmann constant. One identifies the third term in this expression with the fictitious kinetic energy of the thermostat (and hence Q with a thermostat mass), and the fourth term with the corresponding fictitious potential energy. The peculiar logarithmic dependence on s is a prerequisite to achieve the appropriate partition function, and hence to sample the canonical ensemble correctly. Furthermore, L is a constant, unequivocally determined by the implementation.

The equations of motion emerging from the Lagrangian of Eq. 2 can be uncoupled using an additional transformation of the thermostat variables, as was observed by Hoover [11]. It is verified in this thesis that these modified equations of motion are also Hamiltonian, since an altered Lagrangian can be found that generates these equations.

B. Extension to thermostat chains

While working well for large systems, the equations of motion established in the preceding paragraph give rise to a violation of the ergodic principle when applied to systems with a limited number of degrees of freedom, as observed by Martyna *et al.* [12]. These limitations can be overcome by introducing extra thermostat beads – and hence extra degrees of freedom. A first method to incorporate these, is by expanding the Lagrangian of Eq. 2. Although this yields correct canonical equations of motion, as proven by the appropriate partition function, the resulting equations of motion are strongly coupled, which hinders a fast and easy implementation.

An easier approach is found by adding extra terms to the update equations of the single thermostat bead of the previous paragraph. However, this approach does not ensure the correct ensemble is sampled. To prove the correctness of this algorithm, the idea of Melchionna *et al.* [13] to impose conservation of probability is explored. After some calculation, it can be proven that the equations of motion $\dot{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta})$ correspond to an ensemble with probability distribution $f = e^{-\beta \tilde{\mathcal{H}}_T}$ if the following condition is met:

$$k_B T \nabla_{\boldsymbol{\eta}} \cdot \dot{\boldsymbol{\eta}} = \dot{\boldsymbol{\eta}} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\eta}} \tilde{\mathcal{H}}_T, \quad (3)$$

where $\boldsymbol{\eta}$ is the phase space vector containing all coordinates and conjugate momenta describing the system under study, $\tilde{\mathcal{H}}_T$ is a nonconserved but characteristic energy expression and $\beta = (k_B T)^{-1}$. Again, the Trotter expansion of the Liouville operator is employed to discretize the equations of motion.

IV. THE ISOTHERMAL–ISOBARIC ENSEMBLE

A third ensemble of interest is the isothermal–isobaric ensemble, in which not only the temperature T is controlled externally, but also an isotropic pressure P is imposed with the help of a barostat and allowing anisotropic fluctuations of the cell tensor. As for the thermostat, several barostatting techniques already exist, but are stochastic (Langevin [14] and McDonald barostat [15]), or do not exactly reproduce the desired ensemble (Berendsen barostat [8]).

To determine the effect of the barostat separately from the thermostat, the iso-enthalpic–isobaric ensemble is addressed first, in which the enthalpy H and the pressure P are imposed externally. Since the partition function of an isolated molecule is retrieved by adding an extra term PV to the original Hamiltonian, the obvious choice for the extended Lagrangian of a periodic system with cell tensor \mathbf{C} would be to add an extra term $-P \det \mathbf{C}$, expressing the potential energy associated specifically with the volume. However, without a corresponding kinetic term containing time derivatives of the cell tensor, the simulation cell remains stationary. A plausible choice for this kinetic term leads to the the Parrinello–Rahman Lagrangian [16]:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{\mathbf{f}}_i^T \mathbf{C}^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{f}}_i}{2} - \mathcal{V} - P \det \mathbf{C} + \frac{W}{2} \text{Tr} \left[\dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}} \right], \quad (4)$$

with Tr the trace of the matrix, i.e. the sum of its diagonal elements, W the barostat mass and \mathbf{f}_i the fractional coordinates.

After correcting the resulting equations of motion derived from the Lagrangian in Eq. 4 to be modularly invariant [17] – i.e. not depending on the choice of simulation cell – and dealing with the volume and shape of the simulation cell separately, equations of motion are retrieved that work well in case external forces are present. To ensure these equations also apply when no external force is present, additional terms are added to these equations, rendering them non-Hamiltonian.

The isothermal–isobaric ensemble is retrieved from the iso-enthalpic–isobaric ensemble by adding a thermostat, as in Sec. III. The resulting equations of motion are found by combining the equations of motion from this and the preceding paragraph. This yields in case of a single thermostat bead:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_g}{W} \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\mathbf{p}_g}{W} \mathbf{p}_i - \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} - \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr} \mathbf{p}_g}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i \\
\dot{\mathbf{C}} &= \frac{\mathbf{p}_g \mathbf{C}}{W} \\
\dot{\mathbf{p}}_g &= (\mathbf{P}_{\text{int}} - P \mathbf{1}) V + \left[\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right] \mathbf{1} - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_g \\
\dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q} \\
\dot{p}_\xi &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}_g^T \mathbf{p}_g)}{W} - L k_B T, \quad (5)
\end{aligned}$$

in which the internal pressure tensor \mathbf{P}_{int} is defined based on the virial tensor Ξ as

$$\mathbf{P}_{\text{int}} = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i \otimes \mathbf{p}_i}{m_i} - \Xi \right], \quad (6)$$

and $V = \det \mathbf{C}$. The first two equations describe the time evolution of the atomic positions \mathbf{r}_i and their momenta \mathbf{p}_i , followed by the update equations for the barostat, with the cell tensor \mathbf{C} and its associated momentum \mathbf{p}_g , and finally the update of the single thermostat bead, represented by the variable $\xi = \ln s$ and its associated momentum p_ξ . These equations are easily extended to a complete thermostat chain. Moreover, if $\mathbf{p}_g = 0$, the equations of motion in the canonical ensemble are retrieved, while the equations of motion for the iso-enthalpic–isobaric ensemble can be found by putting $p_\xi = 0$. The correctness of these equations has again been verified based on Eq. 3.

V. VALIDATION TECHNIQUES

Besides the first validation of the algorithm on the conserved center-of-mass energy, several other verification techniques are discussed: conservation of total energy, comparison of the expected temperature and pressure distribution with the simulated data, and finally comparison of the power spectrum with data obtained from other simulation packages.

A. Effect of the thermostat and barostat

When applying a thermostat or a barostat to the system, the corresponding mass Q or W should be chosen with precaution. It is observed that the choice of the thermostat mass Q plays an important role during the simulation, influencing both the conserved energetic quantity and the simulated temperature distribution. When one of the frequencies associated with the

TABLE I: Effect of the imposed pressure P on the mean normalized pressure $\langle P \rangle / P$ and its standard deviation σ_P for a 500 ps $NPT(300 \text{ K})$ simulation on a periodic MIL–53(Al) material with a barostat time constant $\tau_P = 1000$ fs.

P [MPa]	10^{-3}	10^0	10^3
$\langle P \rangle / P$	–33.3	1.03	1.00
σ_P [MPa]	555.6	546.9	632.4

thermostat movement nearly coincides with a characteristic frequency of the system, it is noted the resonance peak formed by the coupling of the thermostat and the original system cannot be sampled efficiently, resulting in the fictitious potential energy and the constant energetic quantity to diverge. This divergence increases with the chain length, and can be overcome by a proper choice of this mass.

The most pronounced effect of the thermostat chain on the temperature distribution is however determined by its length: the number of thermostat beads should be sufficiently large to fulfill the ergodic principle, but still small enough not to affect the original system too much.

In contrast, the barostat mass W , which is typically much larger than the thermostat mass, hardly affects the conserved energy nor the theoretical distribution. Moreover, it is shown that the cell parameters of MIL–53(Al) np are unaffected by the choice of this mass.

However, it is observed that the pressure fluctuations can be very large, of the order of GPa, which greatly influences the simulation, as can be seen in Tab. I. For small external pressures P (smaller than 1 MPa), a 500 ps NPT simulation at 300 K does not yet yield a converged pressure distribution because of these large fluctuations. However, this problem mitigates for higher external pressures, and completely disappears for external pressures higher than 1 MPa (and a simulation time of 500 ps). To improve the accuracy for lower pressures, longer simulation times are required.

Finally, it is observed that both the thermostat and barostat mass affect the convergence speed: the larger the mass, the slower the simulated temperature and pressure distribution match the theoretically expected distributions.

B. Power spectrum

A last verification method is obtained by looking at the power spectrum of the different simulated systems. As seen in Fig. 2 for an $NVT(300 \text{ K})$ simulation of water, the simulated data (blue) cannot be explained by the expected system peaks (green) alone. One also needs to take into account additional peaks, which are introduced by the coupling of the thermostat and the original system (brown). The location of these peaks depends on the thermostat mass, with a frequency shift corresponding to the characteristic frequencies in the power spectrum associated with the thermostat velocities. It is

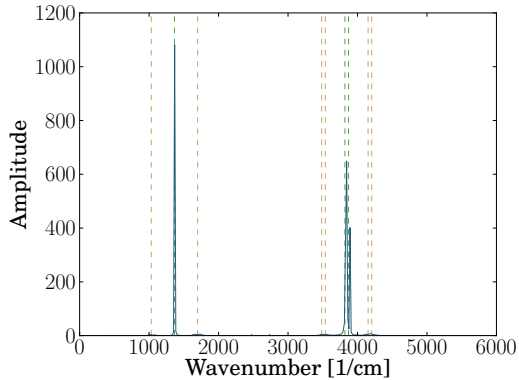


Fig. 2: Simulated power spectrum of an isolated water molecule in an NVT (300 K), with a thermostat time constant of 10 fs. The simulated spectrum (blue) shows peaks corresponding to the original system (green) and thermostat coupling (brown).

shown that this frequency shift depends on the choice of the thermostat mass.

The effect of the barostat on the power spectrum is less pronounced, because the higher barostat mass leads to a lower frequency shift, and hence coupling peaks that are no longer distinguishable from the original system peaks.

VI. THERMAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF MIL-53(AL)

The implemented canonical and isothermal–isobaric ensembles are applied in two practical cases: the determination of the isochoric heat capacity of the nanoporous material MIL-53(AL), and of the pressure for which this material undergoes a structural transition.

A. Isochoric heat capacity

The isochoric heat capacity C_V is determined via MD simulations in `yaff`, performed both in the microcanonical and canonical ensemble. For the canonical ensemble, the heat capacity can be determined based on the energy fluctuations. However, for the microcanonical ensemble, a more elaborate expression is needed, based on the work of Rugh [18]. Furthermore, the heat capacity is also calculated via a normal mode analysis (NMA), a static method in which the eigenfrequencies of the system are determined using the in-house packages `yaff` and `TAMkin` [19]. Assuming that the internal modes can be described as uncoupled harmonic oscillators, a quantummechanical (QM) partition function can be established, whereas the MD simulations are inherently classical. For all calculations, the MIL-53(AL) force field optimized by Vanduyfhuys *et al.* was used [20], in which the van der Waals interactions were scaled with a factor 0.85 to better correspond with experimentally measured energy differences.

The results of these calculations are shown in Fig. 3. The canonical simulation yields heat capacities that are

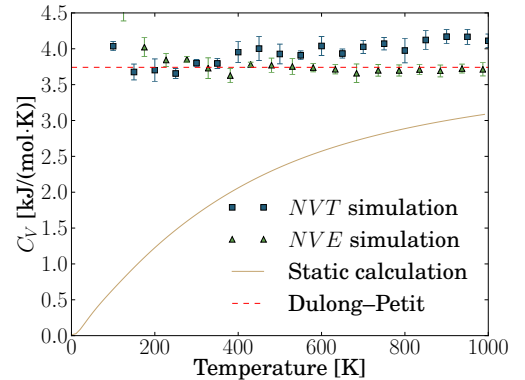


Fig. 3: Simulated isochoric heat capacity C_V of MIL-53(AL) as function of the temperature, with indication of the standard deviation for the MD simulations.

larger than the empirical limit of Dulong and Petit [21]. This discrepancy is attributed to anharmonic contributions to the potential energy. Moreover, since the static calculation using a QM partition function does not coincide with the limit of Dulong and Petit, the classical treatment in MD is not completely correct, and calculations should be based on an exact QM partition function. This statement is verified based on the calculation of the highest vibrational temperature in the system, which is due to an O–H stretch and amounts to more than 5000 K. Since the lower lying vibrational modes correspond to lower temperatures, a correct heat capacity could be obtained by treating only the lightest atoms fully quantummechanically, whereas the heavier atoms are still described using a classical partition function.

B. Structural pressure–driven transition

NPT simulations of MIL-53(AL) lp reveal transitions from this large pore to the narrow pore structure under influence of an applied pressure of about 10 MPa [22], known in literature as breathing [23]. Unlike experimental data, these transitions occur at every simulated pressure due to the large pressure fluctuations that characterize the used barostat.

However, one can differentiate between transitions due to fluctuations and those due to the mean applied pressure: for the first type of transitions, the transition time is exponentially distributed as the result of a Poisson process, with a high transition time, while the second type of transition is much faster and has a smaller width. These theoretical considerations are indeed retrieved, and can for instance be observed in the mean transition time depicted in Fig. 4. Based on the distribution of the transition time, a clear distinction can be made between both regimes, leading to a structural deformation at a pressure of about 10 MPa.

As a last application, it is observed that both the time to transition mentioned before, as well as the time necessary to undergo the structural change, are dependent on the barostat mass. Higher masses increase

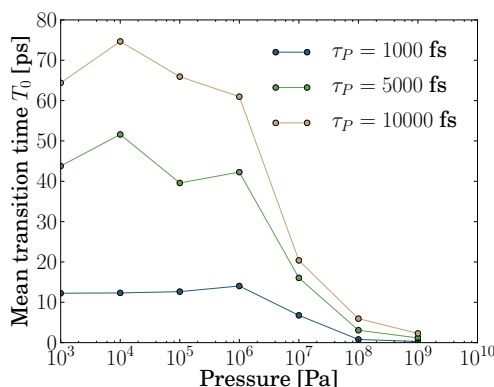


Fig. 4: Simulated time to transition T_0 of MIL-53(Al)lp to MIL-53(Al)np as function of the applied pressure, for various barostat masses.

both quantities, which raises the question which barostat mass – if any – reflects the experimental data best. However, this observation does not influence the deformation pressure of 10 MPa obtained before, which is the final validation of the implemented ensemble.

VII. CONCLUSIONS

In this work, existing algorithms were retrieved and new algorithms were proposed to mimic the behavior of extended molecular systems under constraints of constant temperature and pressure by extending the original Lagrangian. The resulting equations of motion were discretized using the Trotter expansion of the associated Liouville operator, and extensively verified via different validation techniques. As an example, the heat capacity of MIL-53(Al), as well as the characteristic breathing behavior of this nanoporous material were investigated.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was performed at the Center for Molecular Modeling (CMM), under supervision of ir. Louis Vanduyfhuys, prof. dr. ir. Toon Verstraelen and prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck. I wish to thank them and the colleagues at the CMM for their support and guidance throughout the realization of this thesis. The computational resources and services used were provided by Ghent University (Stevin Supercomputer Infrastructure).

REFERENCES

- [1] H. C. Andersen, “Molecular Dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,” *J. Chem. Phys.*, vol. 72, pp. 2384–2393, 1980.
- [2] T. Verstraelen, L. Vanduyfhuys, and S. Vandenbrande, “Yaff, yet another force field,” <http://molmod.ugent.be/software/>.
- [3] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, and C. M. Brown, “Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 11813–11818, 2008.
- [4] Y. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, “A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration,” *Chem. Eur. J.*, vol. 10, pp. 1373–1382, 2004.

- [5] M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. L. Jochim, and G. J. Martyna, “A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for Molecular Dynamics simulations in the isothermal isobaric ensemble,” *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 39, pp. 5629–5651, 2006.
- [6] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, “Reversible multiple time scale Molecular Dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, pp. 1990–2001, 1992.
- [7] G. Bussi and M. Parrinello, “Accurate sampling using Langevin dynamics,” vol. 75, pp. 56707, 2007.
- [8] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak, “Molecular Dynamics with coupling to an external bath,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, pp. 3684–3690, 1984.
- [9] S. Nosé, “A Molecular Dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Mol. Phys.*, vol. 52, pp. 255–268, 1984.
- [10] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature Molecular Dynamics methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, pp. 511–519, 1984.
- [11] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 31, pp. 1695–1697, 1985.
- [12] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. E. Tuckerman, “Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics,” vol. 97, pp. 2635–2643, 1992.
- [13] S. Melchionna, G. Ciccotti, and B. L. Holian, “Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size,” *Mol. Phys.*, vol. 78, pp. 533–544, 1993.
- [14] S. E. Feller, Y. Zhang, R. W. Pastor, and B. R. Brooks, “Constant pressure Molecular Dynamics simulation: The Langevin piston method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 4613–4621, 1995.
- [15] I. R. McDonald, “NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures,” *Mol. Phys.*, vol. 23, pp. 41–58, 1972.
- [16] M. Parrinello and A. Rahman, “Crystal structure and pair potentials: A Molecular-Dynamics study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 1196–1199, 1980.
- [17] R. M. Wentzcovitch, “Invariant Molecular-Dynamics approach to structural phase transitions,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 2358–2361, 1991.
- [18] H. H. Rugh, “A geometric, dynamical approach to thermodynamics,” *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 31, pp. 7761–7770, 1998.
- [19] A. Ghysels, T. Verstraelen, K. Hemelsoet, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, “TAMkin: A versatile package for vibrational analysis and chemical kinetics,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 50, no. 9, pp. 1736–1750, Aug. 2010, <http://molmod.github.io/tamkin/>.
- [20] L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, M. Vandichel, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, “Ab initio parametrized force field for the flexible metal-organic framework MIL-53(Al),” *JCTC*, vol. 8, pp. 3217–3231, 2012.
- [21] A.-T. Petit and P.-L. Dulong, “Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur,” *Ann. Chim. Phys.*, vol. 10, pp. 395–413, 1819.
- [22] P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey, N. Stock, and G. Maurin, “Metal Organic Frameworks as potential shock absorbers: case of the highly flexible MIL-53(Al),” Submitted, 2014.
- [23] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, and R. Denoyel, “Using pressure to provoke the structural transition of metal-organic frameworks,” *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 7688–7691, 2010.

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Toelating tot bruikleen	iii
Overzicht	iv
Extended abstract	v
Inhoudsopgave	x
Afkortingen en conventies	xiii
1 Situering en doelstelling	1
1.1 De noodzaak van statistische fysica	2
1.2 Moleculaire Dynamica en de visie achter simuleren	3
1.3 Metaal–organische roosters	4
1.4 Indeling van dit werk	5
2 Het microkanonisch ensemble	6
2.1 Bewegingsvergelijkingen	7
2.2 Implementatie	9
2.2.1 Discretisatie via Taylorexpansie	10
2.2.2 Interlude: symplectische voorwaarde	11
2.2.3 Discretisatie via de Liouville–operator	15
2.3 Behouden grootheden	17
2.3.1 Energie	18
2.3.2 Massamiddelpuntssnelheid	18
2.3.3 Impulsmoment	19
2.3.4 Transformatie naar massamiddelpuntsstelsel	19
2.3.5 Geometrische vrijheidsgraden	20

3	Het kanonisch ensemble	22
3.1	Inleiding	22
3.2	De Nosé- en Nosé-Hooverthermostaat	24
3.2.1	Nosé-formulering	25
3.2.2	Hooverformulering	28
3.3	Hamiltoniaanse uitbreiding van de keten	32
3.3.1	Nosé-ketens	32
3.3.2	Nosé-Hooverketens	37
3.4	Niet-Hamiltoniaanse uitbreiding van de keten	42
3.4.1	Overzicht van de verschillende tijdsafgeleiden	42
3.4.2	Voldoende voorwaarde voor bewegingsvergelijkingen	44
3.4.3	Bewegingsvergelijkingen voor het kanonisch ensemble	47
3.5	Implementatie	50
3.5.1	Initiële grootheden	50
3.5.2	Trotterexpansie	51
3.5.3	Behouden grootheden	55
4	Het isobaar-isotherm ensemble	58
4.1	Inleiding	58
4.2	Het iso-enthalpisch-isobaar ensemble	60
4.2.1	Intuïtieve uitbreiding van de Lagrangiaan	62
4.2.2	De <i>NPH</i> -Lagrangiaan volgens Parrinello en Rahman	63
4.2.3	Correctie voor modulaire invariantie	69
4.2.4	Uitbreiding bij afwezigheid van externe krachten	72
4.3	Bewegingsvergelijkingen	74
4.3.1	Uitbreiding van de <i>NPH</i> -bewegingsvergelijkingen	75
4.3.2	Bewijs van correctheid	77
4.4	Implementatie	80
4.4.1	Initiële grootheden	80
4.4.2	Trotterexpansie	81
4.4.3	Behouden grootheden	86
4.4.4	Opmerkingen bij de implementatie	88

5	Validatiemethodes	90
5.1	Behouden energetische grootheid	91
5.2	Invloed van de thermostaat	92
5.2.1	Theoretische temperatuursdistributie	93
5.2.2	Invloed thermostaatmassa, ketenlengte en integratiestap	94
5.3	Invloed van de barostaat	99
5.3.1	Invloed van de barostaat op drukgerelateerde grootheden	101
5.3.2	Invloed van de barostaat op de celparameters van MIL-53(Al) <i>np</i>	103
5.4	Vermogensspectrum	104
5.4.1	Het vermogensspectrum van water uit een <i>NVT</i> -simulatie	105
5.4.2	Het vermogensspectrum van MIL-53(Al) <i>np</i> uit een <i>NPT</i> -simulatie	107
5.4.3	Invloed van de thermostaatmassa's op het vermogensspectrum	108
6	Thermische en mechanische karakterisatie van MIL-53	110
6.1	Inleiding	110
6.2	Warmtecapaciteit bij constant volume	111
6.2.1	Simulatie in het <i>NVT</i> -ensemble	111
6.2.2	Simulatie in het <i>NVE</i> -ensemble	113
6.2.3	Statische berekening	113
6.2.4	Bespreking	115
6.3	Structurele transitie onder invloed van isotrope druk	117
6.3.1	Distributie van de benodigde tijd tot transitie	118
6.3.2	<i>NPT</i> -simulatie als predictor voor structurele transitie in MIL-53(Al)	121
7	Conclusies en vooruitblik	124
A	Bewijs van de correctheid van de Nosé-Lagrangiaan	127
B	De Maxwell-Boltzmannverdeling voor de snelheden	132
C	Bijdrage van de celparameters tot de potentiële energie	135
	Bibliografie	138

Afkortingen en conventies

Lijst van afkortingen

B3LYP	Becke–drieparameters–Lee–Yang–Parr	
cdf	Cumulatieve distributiefunctie	
CM	Massamiddelpunt	<i>Center of Mass</i>
CMM	Centrum voor Moleculaire Modelling	<i>Center for Molecular Modeling</i>
DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie	<i>Density Functional Theory</i>
HO	Harmonische Oscillator	
lp	Open Structuur	<i>Large Pore</i>
MB	Maxwell–Boltzmann	
MC	Monte Carlo	
MD	Moleculaire Dynamica	
MIL	Materialen van het Instituut Lavoisier	<i>Matériaux de l’Institut Lavoisier</i>
MOF	Metaal–Organisch Rooster	<i>Metal Organic Framework</i>
NC	Nosé–keten	<i>Nosé Chain</i>
NH	Nosé–Hoover	
NHC	Nosé–Hooverketen	<i>Nosé–Hoover Chain</i>
NMA	Normalemodeanalyse	<i>Normal Mode Analysis</i>
np	Gesloten Structuur	<i>Narrow Pore</i>
pdf	Probabiliteitsdistributiefunctie	
PES	Potentieel Energieoppervlak	<i>Potential Energy Surface</i>
QM	Kwantummechanisch	<i>Quantum–mechanical</i>
SVD	Singulierewaardendecompositie	<i>Singular Value Decomposition</i>

Conventies

Om in de tekst een duidelijk onderscheid te kunnen maken tussen scalairen, vectoren en tensoren, zullen scalairen steeds cursief gedrukt worden, terwijl vectoren in het vetjes en cursief vermeld worden, en tensoren ten slotte enkel vetjes gedrukt zijn. Zo is v_{ξ} de scalaire thermostaatsnelheid, v de vectoriële atomaire snelheid en \mathbf{v}_{ξ} de tensoriële celsnelheid.

Hoofdstuk 1

Situering en doelstelling

But although, as a matter of history, statistical mechanics owes its origin to investigations in thermodynamics, it seems eminently worthy of an independent development, both on account of the elegance and simplicity of its principles, and because it yields new results and places old truths in a new light in departments quite outside of thermodynamics.

—Josiah Willard Gibbs

Historische beschrijvingen in de natuurkunde, geschreven voor de tweede helft van de 20ste eeuw, kunnen gewoonlijk onderverdeeld worden in twee categorieën. Een eerste klasse van werken – tevens de oudste, teruggrijpend tot de Griekse Oudheid – tracht vanuit fysieke waarnemingen empirische wetten te formuleren die een verband uitdrukken tussen de verschillende macroscopische variabelen zoals druk, temperatuur en aantal deeltjes. Hierbij is verdere kennis omtrent de aard van de constituenten die het beschouwde systeem samenstellen onnodig. Bijgevolg zijn deze formuleringen onafhankelijk van deze samenstellende deeltjes. Dit heeft enerzijds als voordeel dat, als nieuwe inzichten verkregen worden in de fundamentele deeltjes of interacties, de geformuleerde beweringen in deze werken nog steeds hun volle waarde behouden. Anderzijds kan men niet verwachten via deze macroscopische wetten inzicht te krijgen in elementaire wisselwerkingen. Voorbeelden van dergelijke theorieën vindt men terug in de verschillende gaswetten, de postulaten van de thermodynamica en meer recentelijk in de algemene relativiteit.

De tweede categorie van beschrijvingen start van de fundamentele bouwstenen en hun interacties. Voorbeelden in deze categorie zijn terug te vinden in de kernfysica en de kwantummechanica. Echter, aangezien deze microscopische interacties gedomineerd worden door differentiaalvergelijkingen, zoals de vergelijkingen van Maxwell in de elektrodynamica, is een analytische beschrijving van een niet-triviaal veeldeeltjessysteem – zoals waargenomen in de natuur – vaak onmogelijk op te stellen. Vermits deze theorieën starten van de constituenten van de materie betekent dit ook dat zij sterk beïnvloed worden door nieuwe inzichten daaromtrent. Het steeds wijzigend begrip ‘fundamenteel deeltje’ – van atomen tot quarks, leptonen en bosonen – is hier een duidelijk voorbeeld van. Echter, enkel een fundamentele beschrijving van de materie zoals hierboven geschetst, kan uiteindelijk leiden tot een diepgaand begrip van de waargenomen fenomenen.

Startend net na de Tweede Wereldoorlog, met de opkomst van de computer voor niet-militaire toepassingen, vormen computersimulaties een derde grote tak binnen de natuurkunde. Deze simulaties slagen erin om, via de principes van de statistische fysica, de lang geanticipeerde

brug te slaan tussen de fundamentele microscopische beschrijving en de macroscopisch waargenomen fenomenen. Dankzij computersimulaties kan men de overheersende differentiaalvergelijkingen – die niet analytisch oplosbaar zijn – numeriek behandelen, om zo een macroscopisch lichaam, onderhevig aan macroscopische beperkingen, te kunnen beschrijven.

Dit werk past binnen de ontwikkeling waarbij computersimulaties een steeds prominentere plaats krijgen binnen de natuurkunde. Het heeft als bescheiden doel de bewegingsvergelijkingen voor microscopische deeltjes, die onderhevig zijn aan de alledaagse macroscopische beperkingen zoals temperatuur en druk, af te leiden. Eenmaal deze bewegingsvergelijkingen bekomen zijn, zullen ze op een correcte manier geïmplementeerd worden met het oog op het uitvoeren van computersimulaties via Moleculaire Dynamica. Via deze simulaties kunnen dan fenomenologische wetten, zoals de wet van Dulong–Petit voor de warmtecapaciteit, getoetst worden.

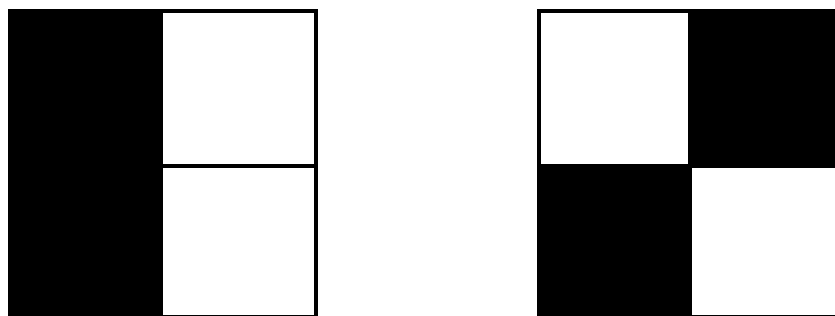
Het moge duidelijk wezen dat computersimulaties via Moleculaire Dynamica een onderzoeksgebied in ontwikkeling is. Hoewel dit type computersimulaties teruggrijpt tot het pionierswerk van H. C. Andersen in 1980 [1], wordt ook vandaag nog gezocht naar de correcte implementatie van minder voor de hand liggende randvoorwaarden, die desalniettemin noodzakelijk zijn voor de beschrijving van bepaalde systemen, zoals metaal–organische roosters. Dit heeft eveneens als gevolg dat een deel van dit werk noodzakelijkerwijze teruggrijpt naar reeds gevestigde afleidingen. Zij zijn echter op danige wijze aangepast en aangevuld, opdat ze kunnen gebruikt worden als basis voor het opstellen van een geünificeerd algoritme, dat kan toegepast worden bij de afleiding van de bewegingsvergelijkingen horend bij de meer exotische randvoorwaarden.

In het vervolg van deze inleiding wordt een kort overzicht gegeven van de begrippen die noodzakelijk geacht worden bij het doornemen van deze tekst. In eerste instantie wordt nagegaan hoe statistische fysica de brug kan vormen tussen de microscopische beschrijving van een systeem en de macroscopische observabelen waarin men gewoonlijk geïnteresseerd is. Een tweede sectie is voorbehouden voor de opbouw en het bemonsteren van het potentieel energieoppervlak, terwijl het derde deel metaal–organische roosters kort inleidt. Deze materialen zullen gebruikt worden om de geïmplementeerde algoritmes uitvoerig te testen. Dit hoofdstuk wordt afgesloten met de verdere indeling van dit werk.

1.1 De noodzaak van statistische fysica

Integratie van de klassieke bewegingsvergelijkingen laat toe om – hetzij analytisch, hetzij numeriek – de evolutie van een collectie deeltjes in de tijd te bepalen. Hoewel men op deze wijze de eigenschappen van deze deeltjes op ieder tijdstip exact kent – binnen de grenzen van onze zekerheid en experimentele nauwkeurigheid, is het duidelijk dat dergelijke lange berekeningen of simulaties niet altijd wenselijk zijn. Een alternatief was echter niet voor handen tot het einde van de 19de eeuw.

In 1902 publiceerde J. W. Gibbs zijn *Elementary Principles in Statistical Mechanics* [2]. In dit werk, dat het fundament vormt waarop de statistische fysica gebouwd is, maakt Gibbs een duidelijk onderscheid tussen de waargenomen macrotoestand van een systeem en de verschillende microtoestanden die verenigbaar zijn met deze macrotoestand. Hierbij wordt een microtoestand van een systeem gedefinieerd als een configuratie die de constituenten van een systeem kunnen aannemen, terwijl de macrotoestand van een systeem het geheel van macroscopische observabelen is die het systeem definiëren. Dit is voorgesteld in Figuur 1.1 met een voorbeeld van vier bouwstenen (vierkanten), die elk zwart of wit kunnen zijn. Twee mogelijke microtoestanden



Figuur 1.1: Voorbeeld van twee microtoestanden die dezelfde macrotoestand (2 wit, 2 zwart) beschrijven.

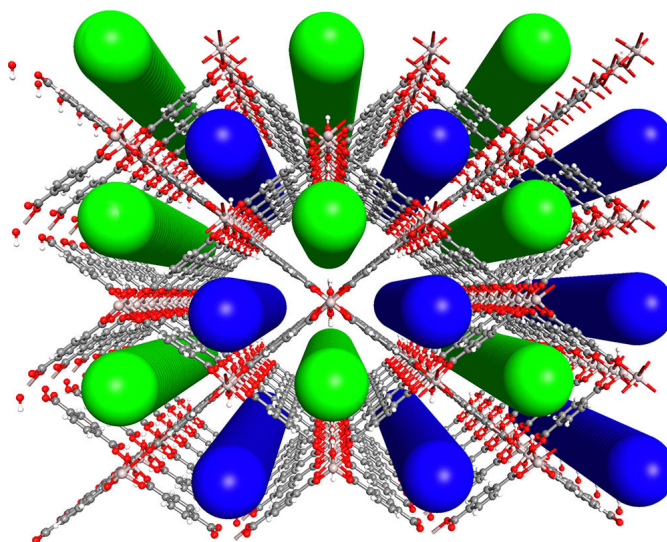
van het systeem zijn in deze figuur voorgesteld. Echter, de macrotoestand van het systeem, zijnde het aantal witte en zwarte vierkantjes, is in beide gevallen dezelfde (namelijk 2/2).

Deze begrippen leiden tot de door Boltzmann ingevoerde ergodische hypothese [3]. Deze aanname stelt dat, indien men een voldoende lang tijdsinterval beschouwt, een systeem elke microtoestand die verenigbaar is met de opgelegde macroscopische voorwaarden zal bezetten, waarbij de duur waarin het systeem zich in een toegelaten macrotoestand bevindt, evenredig is met de multipliciteit van deze macrotoestand. In meer algemenere bewoordingen impliceert dit dat de tijdsgemiddelde waarde van een observabele horende bij een systeem onderhevig aan gegeven randvoorwaarden kan verkregen worden door uitmiddeling van deze observabele over een groot aantal systemen onderhevig aan dezelfde randvoorwaarden. Dit groot aantal systemen onderhevig aan bepaalde macroscopische voorwaarden wordt verder een (statistisch) ensemble genoemd.

Indien een simulatie het correcte ensemblegemiddelde dient te bepalen, is het dus noodzakelijk dat deze simulatie over een voldoende lange duur uitgevoerd wordt. De belangrijkste limiterende factor hierbij is dat elke verenigbare microtoestand dient bezet te worden. Dit betekent dat de baan gevolgd door het systeem in de ruimte der microtoestanden – in het Hamiltonformalisme wordt dit de faseruimte, zie Hoofdstuk 2 – voldoende chaotisch dient te zijn. Geordende, periodieke banen zullen er immers op wijzen dat delen van deze ruimte niet toegankelijk zijn. Het is bijgevolg duidelijk dat een ‘voldoend lange’ simulatie overeenstemt met een ‘voldoend chaotisch’ traject [4]. Het belang van chaos opdat het correct ensemblegemiddelde bekomen wordt, komt een eerste maal aan bod bij de bespreking van het kanonisch ensemble in Hoofdstuk 3.

1.2 Moleculaire Dynamica en de visie achter simuleren

De dynamica van een bestudeerd systeem is volledig bepaald als men in ieder punt van de faseruimte de energie van het systeem kent. Hiervoor maakt men gebruik van de Born–Oppenheimerbenadering, waarbij de beweging van de kernen veel trager ondersteld wordt dan de beweging van de elektronen. Hierdoor kan men de elektronische eigenenergieën onafhankelijk van de nucleaire beweging bepalen, waarbij deze energie slechts parametrisch afhangt van de nucleaire configuratie. Deze energie vormt in de faseruimte een multidimensionaal oppervlak, het zogenaamd potentieel energieoppervlak (PES, *potential energy surface*). Hoewel de bepaling van dit oppervlak in principe kan gebeuren via *ab initio* technieken, zal in dit werk gebruikgemaakt worden van krachtvelden die geschikter zijn voor langdurige simulaties op



Figuur 1.2: Visualisatie van het metaal–organisch rooster MIL–53(Al). Op de kruispunten in het rooster vindt men de metaaloxides terug, de grijs–witte linkers vormen de organische connectoren. Voor duidelijkheid zijn de waterstofatomen weggelaten, en zijn de nanoporiën aangeduid [6].

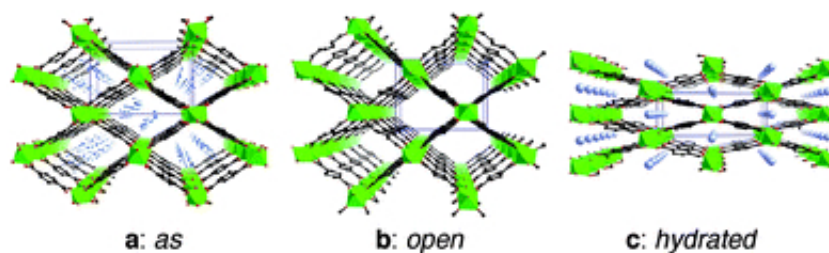
grote schaal. Aangezien de bemonstering van de PES onafhankelijk is van de precieze opbouw van het oppervlak, zal hier niet verder op ingegaan worden. Een kort overzicht omtrent klassieke krachtvelden, en een vergelijking met de kwantummechanische ab initio berekeningen, kan gevonden worden in Hoofdstuk 3 van *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations* [5], en de referenties daarin.

Eenmaal de PES opgesteld is, dient men dit oppervlak efficiënt te bemonsteren. Dat efficiëntie hier primordiaal is, moge blijken uit volgend cijfervoorbeeld. Beschouw een geïsoleerde watermolecule, bestaande uit drie atomen, die een 18–dimensionale faseruimte opspant. Indien langs elke as van deze faseruimte de energiewaarde in tien punten zou bepaald worden – hetgeen voor praktische doeleinden veel te weinig is – dient men dus 10^{18} punten te bemonsteren. Het is duidelijk dat dit enkel haalbaar is met een efficiënt algoritme.

In praktijk worden twee methodes voor de bemonstering van de PES vaak gebruikt: de Monte-Carlomethode (MC), en Moleculaire Dynamica (MD). Daar waar MC–methodes vaak eenvoudiger te implementeren zijn, betreft het een stochastische aanpak waarbij enkel aan de evenwichtsverdeling van de punten in de faseruimte betekenis kan gehecht worden [4]. In het bijzonder kunnen dynamische grootheden vaak niet eenvoudig bepaald worden. In contrast hiermee staan MD–simulaties, die starten van de exacte bewegingsvergelijkingen. Het MD–algoritme bepaalt op ieder ogenblik de krachten in het huidig punt, en hernieuwt dan de oude configuratie tot de nieuwe, via integratie van de bewegingsvergelijkingen van Newton. Voorbeelden hiervan komen ter sprake in de rest van dit werk.

1.3 Metaal–organische roosters

Een simulatie is uiteraard slechts praktisch als ze kan aangewend worden ter bepaling van fysisch interessante grootheden. In dit werk zullen drie systemen beschouwd worden: enerzijds een geïsoleerde watermolecule en een periodiek koolstofrooster ter verificatie van de correctheid van de geïmplementeerde algoritmes, en anderzijds metaal–organische roosters (MOF's,



Figuur 1.3: Visualisatie van de verschillende vormen van MIL-53: (a) zoals gesynthesiseerd; (b) open configuratie; (c) gesloten, gehydrateerde configuratie [9].

metal organic frameworks). Daar waar de eerste categorie uiteraard weinig extra uitleg behoeft, vormen MOF's een meer recentere groep van materialen.

Metaal-organische roosters, voor het eerst ontworpen in 1999 door Yaghi *et al.* [7], bestaan, zoals de naam weergeeft, uit metaaloxides die met organische linkers geconnecteerd zijn. De reden dat zij in dit werk aan bod komen, is de plethora aan mogelijkheden die in deze materialen schuilt. Zoals in Figuur 1.2 weergegeven is voor MIL-53(Al), worden deze materialen gekenmerkt door aanzienlijke poriën op nanoschaal. Hierdoor kennen zij een grote interne Brunauer-Emmett-Telleroppervlakte, tot $6240 \text{ m}^2/\text{g}$ voor MOF-210 [8] en zijn zij uitermate geschikt als katalysator, of als materiaal voor opslag van kleine moleculen.

Bovendien vertonen sommige van deze nanoporeuze materialen een grote flexibiliteit, waarbij zij kunnen overgaan tussen verschillende configuraties en het volume ingenomen door de poriën sterk kan wijzigen – hierbij zijn volumecontracties tot 43% reeds gerapporteerd voor MIL-47(V) [10]. Deze overgangen, getoond in Figuur 1.3, zijn gekend onder de naam *ademen* of *breathing* en kunnen plaatsvinden onder verschillende stimuli, zoals druk, temperatuur, of absorptie van gasmoleculen. Via simulatie van deze materialen onder de gepaste omstandigheden, kunnen verdere eigenschappen van deze roosters blootgelegd worden.

1.4 Indeling van dit werk

In dit werk worden drie verschillende ensembles behandeld. In het hiernavolgende hoofdstuk wordt gestart met het microkanonisch ensemble. Dit eenvoudig ensemble laat toe de werkwijze te schetsen die zal gebruikt worden in de meer ingewikkelde ensembles die later volgen: het kanonisch ensemble (Hoofdstuk 3) en het isobaar-isotherm ensemble (Hoofdstuk 4).

Eenmaal de algoritmes uit de komende drie hoofdstukken in yaff geïmplementeerd zijn – een simulatiepakket gericht op de statische en dynamische karakterisatie van moleculaire structuren op basis van krachtvelden [11] – zullen zij in Hoofdstuk 5 geverifieerd worden op basis van verschillende methodes. Hierbij komen zowel verificaties met statische simulaties (vermogenspectrum) als met theoretische beschouwingen (temperatuursverdeling, behouden grootheden) aan bod.

Geëindigd wordt in Hoofdstuk 6 met de karakterisatie van MIL-53(Al) met behulp van de in dit werk opgestelde bewegingsvergelijkingen. In eerste instantie wordt de isochore warmtecapaciteit van dit materiaal bepaald met behulp van simulaties in het microkanonisch en kanonisch ensemble, waarna een *NPT*-simulatie aangewend wordt om drukgedreven structurele transitie binnen MIL-53(Al) te voorspellen. In Hoofdstuk 7 worden kort de belangrijkste resultaten van dit werk samengevat, en een overzicht gegeven van mogelijke uitbreidingen.

Hoofdstuk 2

Het microkanonisch ensemble

Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respectie des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'Analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome: rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux. L'esprit humain offre, dans la perfection qu'il a su donner à l'Astronomie, une faible esquisse de cette intelligence.

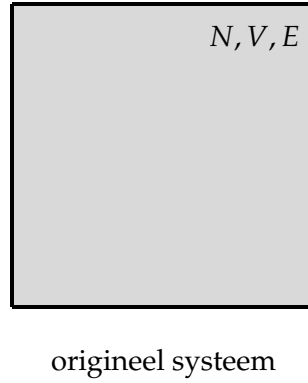
—Pierre–Simon de Laplace

Dankzij de relatieve eenvoud waarmee – althans in theorie – een geïsoleerd systeem in een microkanonisch ensemble kan beschreven worden, vormt het microkanonisch of NVE -ensemble het ideale startpunt in een werk over de bewegingsvergelijkingen in verschillende statistische ensembles. In dit NVE -ensemble wordt een systeem beschouwd waarvan het aantal deeltjes n , het totaal systeemvolume V en de totale energie E constant blijven doorheen de tijd. Dit wordt traditioneel voorgesteld zoals in Figuur 2.1.

Deze parameters zijn allen macroscopisch van aard, en leggen enkel een beperking op de toegelaten macrotoestand van het totale systeem op. Dit bepaalt geenszins een unieke microscopische toestand van het systeem: elke microtoestand die verenigbaar is met de beperkingen op de macroscopische parameters is a priori toegestaan. Het eerste postulaat van de statistische fysica stelt bovendien dat elk van deze toegelaten microtoestanden even waarschijnlijk is, en dus eenzelfde gewicht toegewezen krijgt in de partitiefunctie. De resulterende partitiefunctie is dus de ongewogen som van alle microtoestanden verenigbaar met de macroscopisch opgelegde parameters:

$$Q_{NVE} = \sum_{\text{micro}} \delta_{n_{\text{micro}}, N} \delta_{V_{\text{micro}}, V} \delta_{E_{\text{micro}}, E}. \quad (2.0.1)$$

Indien de spatiëring tussen de verschillende energieniveaus horende bij deze microtoestanden voldoende klein is ten opzichte van de thermische energieschaal $k_B T$, kan deze discrete som vervangen worden door een continue, klassieke integraal over de faseruimte. Deze aanname kan getoetst worden door de partitiefunctie, of een afgeleide grootte, zowel op klassieke als kwantummechanische wijze te berekenen en de resultaten met elkaar te vergelijken. Voor MIL-53(A1) wordt deze aanname besproken in het kader van de bepaling van de warmtecapaciteit uit Hoofdstuk 6. Rekening houdend dat het volume in de faseruimte toegekend per microtoestand voor een (driedimensionaal) systeem van n niet-onderscheidbare deeltjes met



Figuur 2.1: Visuele voorstelling van het systeem en zijn omgeving in het microkanonisch ensemble. De dikke zwarte afscheiding wijst op de volledige isolatie van het systeem met zijn omgeving: naast deeltjesuitwisseling is ook uitwisseling van energie tussen het systeem en zijn omgeving onmogelijk in het microkanonisch ensemble.

N_f vrijheidsgraden gegeven wordt door h^{N_f} , wordt de klassieke microkanonische partitiefunctie, gecorrigeerd voor de ononderscheidbaarheid van de deeltjes, geschreven als [12]

$$Q_{NVE} = \frac{1}{n!h^{N_f}} \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \delta(V(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E) \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E), \quad (2.0.2)$$

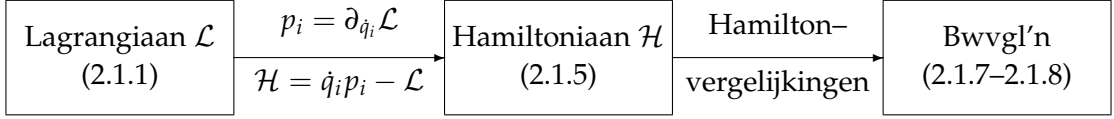
waarbij het deeltjesaantal n constant gehouden werd bij het opstellen van deze uitdrukking. De totale energie is echter afhankelijk van de precieze locatie in de faseruimte, en dus van de coördinaten \mathbf{r} en de bijhorende impulsen \mathbf{p} . In de volgende paragraaf wordt ingegaan hoe via het Lagrange–Hamiltonformalisme consistent de energie voor een algemeen systeem kan bepaald worden, en op welke manier de bewegingsvergelijkingen volgens het microkanonisch ensemble hieruit kunnen afgeleid worden. Ook het volume V is niet onafhankelijk van de coördinaten \mathbf{r} , aangezien dit volume het toegankelijk deel van de faseruimte bepaalt. Deze indirecte afhankelijkheid komt terug ter sprake in Hoofdstuk 4, waar een periodieke simulatiecel ingevoerd wordt.

In het tweede deel van dit hoofdstuk wordt beschreven hoe deze continue bewegingsvergelijkingen kunnen gediscretiseerd worden. Hierbij komen zowel de voor de hand liggende Taylorexpansie als de expansie op basis van de Liouville–operator aan bod. Een laatste paragraaf is gewijd aan de verschillende grootheden die behouden blijven gedurende de tijdspropagatie van het systeem. Het belang van deze behouden grootheden zal geïllustreerd worden in de hiernavolgende hoofdstukken.

2.1 Bewegingsvergelijkingen

Voor de afleiding en implementatie van de bewegingsvergelijkingen wordt een algemeen systeem met N_f vrijheidsgraden in de driedimensionale ruimte beschouwd, dat beschreven kan worden door de veralgemeende scalaire coördinaten $q_i, i = 1, \dots, N_f$ en zijn tijdsafgeleiden \dot{q}_i . Voor een enkelvoudig deeltje zonder bijkomende geometrische beperkingen zou, met deze notatie, $N_f = 3$ zijn, en is bijvoorbeeld $(q_1, q_2, q_3) = (x, y, z)$.

Klassiek kan de beweging van een object beschreven worden met behulp van de wetten van Newton. Van zodra echter bepaalde geometrische beperkingen optreden in het systeem – bijvoorbeeld een bindingslengte die constant dient te blijven, of een hoek tussen drie atomen die een vaste waarde aanneemt – is het echter vaak niet meteen duidelijk hoe dit de wetten van



Figuur 2.2: Voorstelling van het Lagrange–Hamiltonformalisme zoals gevolgd in dit hoofdstuk ter bepaling van de bewegingsvergelijkingen in het NVE–ensemble. Daar waar variabelen met eenzelfde index voorkomen, is een sommatie over deze index ondersteld.

Newton beïnvloedt. Opdat de bewegingsvergelijkingen die hier afgeleid worden meteen algemeen geldig zijn, zal dan ook het Lagrange–Hamiltonformalisme aangewend worden. Dit is visueel voorgesteld in Figuur 2.2, en is hieronder verklaard.

Indien de kinetische energie van dit systeem de klassieke kwadratische vorm aanneemt, wordt de Lagrangiaan \mathcal{L} van dit systeem met massa's m_i en potentiële energie \mathcal{V} gegeven door:

$$\mathcal{L}(q^{N_f}, \dot{q}^{N_f}, t) = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{q}_i^2}{2} - \mathcal{V}(q^{N_f}, \dot{q}^{N_f}, t), \quad (2.1.1)$$

met $q^{N_f} = (q_1, \dots, q_i, \dots, q_{N_f})$ en $\dot{q}^{N_f} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_i, \dots, \dot{q}_{N_f})$ [13]. Uit deze Lagrangiaan kunnen de toegevoegde impulsen bepaald worden:

$$p_i = \partial_{\dot{q}_i} \mathcal{L} = m_i \dot{q}_i - \partial_{\dot{q}_i} \mathcal{V}. \quad (2.1.2)$$

Deze toegevoegde impulsen spannen, samen met de veralgemeende coördinaten, de $2N_f$ –dimensionale faseruimte Γ op. Het traject gevolgd door het systeem kan in deze faseruimte voorgesteld worden als een eindimensionale kromme, waarvan de coördinaten geparameteriseerd worden via de tijd. Dit is geïllustreerd in Figuur 2.3 voor een enkelvoudig deeltje.

Met behulp van de toegevoegde impulsen kunnen de tijdsafgeleiden van de veralgemeende coördinaten uit de Lagrangiaan weggetransformeerd worden, hetgeen de uitdrukking

$$\mathcal{L}(q^{N_f}, p^{N_f}, t) = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{(p_i + \partial_{\dot{q}_i} \mathcal{V})^2}{2m_i} - \tilde{\mathcal{V}}(q^{N_f}, p^{N_f}, t) \quad (2.1.3)$$

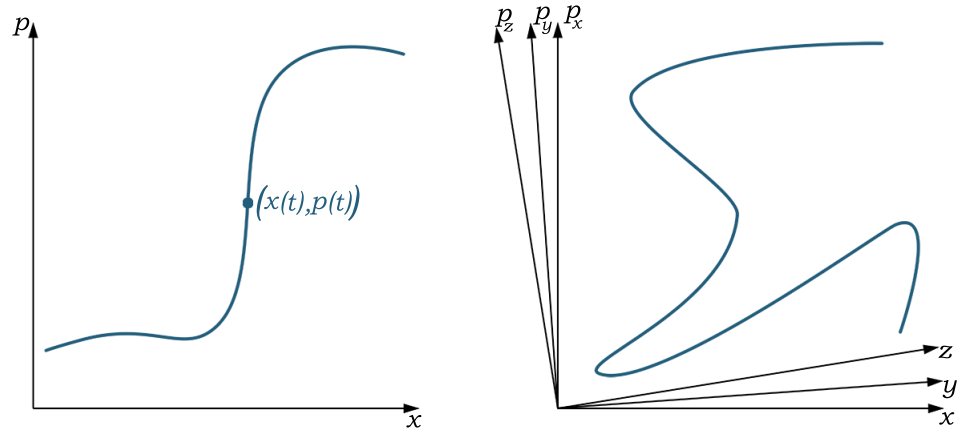
oplevert. Hierbij is voor eenvoud gebruikgemaakt van de notatie

$$\tilde{\mathcal{V}}(q^{N_f}, p^{N_f}, t) = \mathcal{V} \left(q^{N_f}, \frac{p^{N_f}}{m} + \frac{\partial_{\dot{q}^{N_f}} \mathcal{V}}{m}, t \right), \quad (2.1.4)$$

en met dien verstande dat de afgeleide van de potentiële energie uitgedrukt wordt in de basis (q^{N_f}, p^{N_f}, t) – waarbij aangenomen wordt dat deze transformatie naar de nieuwe coördinaten mogelijk is. Voor verder gebruik zal de tilde boven de potentiële energie opnieuw weggelaten worden.

Het Lagrange–Hamiltonformalisme laat nu toe om aan deze Lagrangiaan eenduidig een Hamiltoniaan te associëren, gegeven door:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f}, t) &= \sum_{i=1}^{N_f} \dot{q}_i p_i - \mathcal{L}(q^{N_f}, \dot{q}^{N_f}, t) \\ &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_i + \partial_{\dot{q}_i} \mathcal{V}}{m_i} p_i - \sum_{i=1}^{N_f} \frac{(p_i + \partial_{\dot{q}_i} \mathcal{V})^2}{2m_i} + \mathcal{V}(q^{N_f}, p^{N_f}, t) \\ &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_{i=1}^{N_f} \frac{(\partial_{\dot{q}_i} \mathcal{V})^2}{2m_i} + \mathcal{V}(q^{N_f}, p^{N_f}, t). \end{aligned} \quad (2.1.5)$$



Figuur 2.3: Visualisatie van een mogelijk traject gevolgd door een enkelvoudig deeltje in de faseruimte Γ horende bij één ruimtelijke dimensie (links) en drie ruimtelijke dimensies (rechts).

De tweede term in deze laatste uitdrukking is aanwezig indien de potentiële energie expliciet van de tijdsafgeleide van de veralgemeende coördinaten afhangt. Dit is bijvoorbeeld terug te vinden bij de beweging van een geladen deeltje in een extern magnetisch veld, waarbij de versnelling afhankelijk is van de snelheid van het deeltje. Met het uitsluiten van deze optie, waarbij dus aangenomen wordt dat de potentiële energie niet expliciet van de tijdsafgeleide van de veralgemeende coördinaten afhangt, vereenvoudigt vergelijking (2.1.5) zich tot de bekende Hamiltoniaanuitdrukking

$$\mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f}, t) = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(q^{N_f}, t). \quad (2.1.6)$$

Uit deze Hamiltoniaan kunnen dan de bewegingsvergelijkingen van het systeem bepaald worden:

$$\dot{p}_i = -\partial_{q_i} \mathcal{H} = -\partial_{q_i} \mathcal{V}(q^{N_f}, t); \quad (2.1.7)$$

$$\dot{q}_i = \partial_{p_i} \mathcal{H} = \frac{p_i}{m_i}. \quad (2.1.8)$$

Bemerk dat deze laatste vergelijking meteen uit vergelijking (2.1.2) volgt, mits aangenomen wordt dat de potentiële energie niet expliciet van de tijdsafgeleide van de veralgemeende coördinaten afhangt. De nieuwe informatie is dus bevat in vergelijking (2.1.7). Combinatie van beide differentiaalvergelijkingen (2.1.7–2.1.8) van eerste orde levert ten slotte:

$$\ddot{q}_i = -\frac{1}{m_i} \partial_{q_i} \mathcal{V}(q^{N_f}, t) \equiv \frac{F_i(q^{N_f}, t)}{m_i}, \quad (2.1.9)$$

waarbij de krachtcomponenten $F_i = -\partial_{q_i} \mathcal{V}$ ingevoerd zijn.

2.2 Implementatie

In deze paragraaf wordt dieper ingegaan op de vraag hoe de continue bewegingsvergelijkingen (2.1.7–2.1.8) gediscretiseerd kunnen worden opdat de simulatie de correcte dynamica van

het systeem beschrijft. Een eerste, voor de hand liggende discretisatie steunt op de Taylor-expansie van vergelijking (2.1.9), en is het onderwerp van de volgende subparagraaf. Een tweede, algemenere manier is gebaseerd op de invoering van de Liouville-operator, die intrinsiek rekening houdt met de symplectische voorwaarde. Deze voorwaarde wordt beschreven in de tweede deelparagraaf, en wordt gevolgd door de discretisatie via de invoering van de Liouville-operator. Deze twee discretisatieschema's zijn niet exhaustief [14], maar, zoals later aangetoond, zijn zij voldoende voor de correcte beschrijving van de discrete bewegingsvergelijkingen.

2.2.1 Discretisatie via Taylorexpanisie

In de onderstelling dat de krachten inwerkend op het systeem niet expliciet van de tijd afhangen, kan vergelijking (2.1.9) aangewend worden om de afgeleide van de tweede orde in de Taylor-expansie van $q_i(t + \Delta t)$ te evalueren rond t , voor $i = 1, \dots, N_f$:

$$\begin{aligned} q_i(t + \Delta t) &= q_i(t) + \dot{q}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{q}_i(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= q_i(t) + \dot{q}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{F_i(q^{N_f}, t)}{m_i}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Deze Taylorexpanisie wordt conventioneel afgebroken na de tweede orde. Expansies van hogere orde zijn mogelijk, maar incorporeren dan grootheden die niet enkel van de vorige tijdsstap, maar ook van vroegere tijdsstappen afhangen [15]. Dit vergt bijgevolg een groter computergeheugen om deze vroegere tijdsstappen te alloceren. Indien hier afgebroken wordt na tweede orde in Δt , wordt een updatevergelijking voor de veralgemeende coördinaten verkregen:

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \dot{q}_i(t)\Delta t + F_i(q^{N_f}, t)\frac{(\Delta t)^2}{2m_i}, \quad (2.2.2)$$

waarbij voor deze update dus de oude coördinaten, hun tijdsafgeleiden en de krachten inwerkend op het systeem noodzakelijk zijn. Naast de veralgemeende coördinaten, dienen dus ook hun tijdsafgeleiden geüpdatet te worden bij elke tijdsstap. Taylorexpanisie van $\dot{q}_i(t + \Delta t/2)$ rond t en $t + \Delta t$ levert:

$$\dot{q}_i(t + \Delta t/2) = \dot{q}_i(t) + \ddot{q}_i(t)\frac{\Delta t}{2} + \dddot{q}_i(t)\frac{\Delta t^2}{8} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (2.2.3)$$

respectievelijk

$$\dot{q}_i(t + \Delta t/2) = \dot{q}_i(t + \Delta t) - \ddot{q}_i(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2} + \dddot{q}_i(t + \Delta t)\frac{\Delta t^2}{8} + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (2.2.4)$$

Verminderen van de tweede uitdrukking met de eerste resulteert dan in:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i(t + \Delta t) &= \dot{q}_i(t) + (\ddot{q}_i(t) + \ddot{q}_i(t + \Delta t))\frac{\Delta t}{2} + [\dddot{q}_i(t) - \dddot{q}_i(t + \Delta t)]\frac{\Delta t^2}{8} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= \dot{q}_i(t) + \frac{F_i(q^{N_f}, t) + F_i(q^{N_f}, t + \Delta t)}{2m_i}\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3), \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

waarbij in de laatste vergelijking de term van orde Δt^2 nog verder geëxpandeerd werd, gebruikmakende van

$$\ddot{q}_i(t + \Delta t) = \ddot{q}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (2.2.6)$$

Samen met vergelijking (2.2.2) geeft vergelijking (2.2.5) aanleiding tot het *velocity Verlet*-integratieschema tot op tweede orde in Δt :

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \dot{q}_i(t)\Delta t + F_i(q^{N_f}, t) \frac{(\Delta t)^2}{2m_i}; \quad (2.2.7)$$

$$\dot{q}_i(t + \Delta t) = \dot{q}_i(t) + \frac{F_i(q^{N_f}, t) + F_i(q^{N_f}, t + \Delta t)}{2m_i} \Delta t, \quad (2.2.8)$$

telkens voor $i = 1, \dots, N_f$. Dit is implementatiegewijs voorgesteld in Algoritme 2.1. Hierbij is `eval_kracht` een methode die, gegeven de atomaire configuratie, de krachten evalueert. In dit werk betekent dit dat het potentiaal energieoppervlak, verkregen via krachtvelden, bemonsterd wordt in de beschouwde configuratie.

Algoritme 2.1. *Velocity Verlet*-integratieschema

1: $\dot{q}_i \leftarrow \dot{q}_i + \Delta t F_i / (2m_i)$	vgl. (2.2.8), deel 1
2: $q_i \leftarrow q_i + \dot{q}_i \Delta t$	vgl. (2.2.7)
3: $F_i \leftarrow \text{eval_kracht}(q_i)$	updaten van de krachten
4: $\dot{q}_i \leftarrow \dot{q}_i + \Delta t F_i / (2m_i)$	vgl. (2.2.8), deel 2

2.2.2 Interlude: symplectische voorwaarde

In de afleiding hierboven werd gebruikgemaakt van de Taylorexpan­sie van de bewegingsvergelijkingen. Deze Taylorexpan­sie geeft informatie over hoe de fout geïntroduceerd door deze eindige expansie afhangt van de tijdsstap Δt , maar biedt geen garantie over hoe de fout propageert doorheen de simulatie, en dient dus met voorzichtigheid behandeld te worden. Een meer rigoreuze afleiding van de numerieke bewegingsvergelijkingen steunt op de symplectische eigenschap van de Hamiltonvergelijkingen [16][17].

Beschouw hiervoor een Hamiltoniaan $\mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})$, die voor de eenvoud van de afleiding tijds­onafhankelijk beschouwd wordt. De coördinaten q, p kunnen nu getransformeerd worden naar nieuwe coördinaten Q, P volgens

$$Q_i = Q_i(q^{N_f}, p^{N_f}) \quad P_i = P_i(q^{N_f}, p^{N_f}), \quad \text{voor } i = 1, \dots, N_f, \quad (2.2.9)$$

en met inverse transformatie:

$$q_i = q_i(Q^{N_f}, P^{N_f}) \quad p_i = p_i(Q^{N_f}, P^{N_f}), \quad \text{voor } i = 1, \dots, N_f. \quad (2.2.10)$$

Aangezien de numerieke waarde van de Hamiltoniaan onafhankelijk is van de keuze van de coördinaten waarin het systeem beschreven wordt, dient er te gelden:

$$\mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f}) = \mathcal{H} \left[q^{N_f}(Q^{N_f}, P^{N_f}), p^{N_f}(Q^{N_f}, P^{N_f}) \right] = \tilde{\mathcal{H}}(Q^{N_f}, P^{N_f}), \quad (2.2.11)$$

waarbij voor de correctheid de energetische grootheid $\tilde{\mathcal{H}}$ gedefinieerd werd. Zoals onder andere zal blijken in de afleiding van het *NVT*-ensemble, dient de hier doorgevoerde transfor­matie niet per se kanonisch te zijn. In dat geval stelt $\tilde{\mathcal{H}}$ ook geen Hamiltoniaan meer voor, aangezien de bewegingsvergelijkingen hier niet langer kunnen uit afgeleid worden, en verge­lijkingen (2.1.7–2.1.8) dus niet langer gelden met \mathcal{H} vervangen door $\tilde{\mathcal{H}}$.

		Origineel	Getransformeerd
Scalaire notatie	Coördinaten faseruimte	q_i p_i	$Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})$ $P_i(q^{N_f}, p^{N_f})$
	Behouden energie	$\mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})$	$\tilde{\mathcal{H}}(Q^{N_f}, P^{N_f})$
	Bewegingsvergelijkingen	$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$ $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$	$\dot{Q}_i = \sum_j \dot{q}_j \frac{\partial Q_i}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial Q_i}{\partial p_j}$ $\dot{P}_i = \sum_j \dot{q}_j \frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial P_i}{\partial p_j}$
Matrixnotatie	Coördinaten faseruimte	$\boldsymbol{\eta} = (q^{N_f}, p^{N_f})$	$\boldsymbol{\xi} = (Q^{N_f}, P^{N_f})$
	Behouden energie	$\mathcal{H}(\boldsymbol{\eta})$	$\tilde{\mathcal{H}}(\boldsymbol{\xi})$
	Bewegingsvergelijkingen	$\dot{\boldsymbol{\eta}} = \boldsymbol{\omega} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{\eta}}$	$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \frac{\partial \boldsymbol{\xi}}{\partial \boldsymbol{\eta}} \dot{\boldsymbol{\eta}}$

Figuur 2.4: Voorstelling van de verschillende grootheden gedefinieerd in deze paragraaf en hun onderlinge samenhang. De aangeduide bewegingsvergelijkingen vereenvoudigen zich indien de transformatie kanonisch is: in dat geval wordt de rechterkolom verkregen door in de linkerkolom telkens q_i door Q_i , p_i door P_i , \mathcal{H} door $\tilde{\mathcal{H}}$ en $\boldsymbol{\eta}$ door $\boldsymbol{\xi}$ te vervangen.

Indien de transformatie echter wel kanonisch is, dienen per definitie ook na transformatie de coördinaten te voldoen aan de Hamiltonvergelijkingen:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i &= \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial P_i} \\ &= \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} \frac{\partial p_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial P_i} + \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j} \frac{\partial q_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial P_i}, \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

en

$$\begin{aligned} \dot{P}_i &= -\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial Q_i} \\ &= -\sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j} \frac{\partial q_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial Q_i} - \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} \frac{\partial p_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial Q_i}, \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

en dit voor alle $i = 1, \dots, N_f$. In deze afleiding werd gebruikgemaakt van de kettingregel en vergelijking (2.2.11) om telkens tot de tweede lijn te komen.

Nu kan uit vergelijking (2.2.9), en gebruikmakend van de kettingregel, eveneens de tijdsafgeleide van de veralgemeende coördinaat Q_i bepaald worden. Dit levert, na het invoegen van de

Hamiltonvergelijkingen in de originele coördinaten q en p , opnieuw voor $i = 1, \dots, N_f$:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_i &= \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j} \dot{q}_j + \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} \dot{p}_j \\ &= \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} - \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\partial Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j}.\end{aligned}\quad (2.2.14)$$

Opdat deze vergelijking en vergelijking (2.2.12) identiek zouden zijn, moet er gelden:

$$\frac{\partial Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j} = \frac{\partial p_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial P_i} \quad \text{en} \quad \frac{\partial Q_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} = -\frac{\partial q_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial P_i}, \quad (2.2.15)$$

en dit voor alle $i, j = 1, \dots, N_f$. Analoog kan men starten van de tijdafgeleide van P_i , en bekomt men de voorwaarden:

$$\frac{\partial P_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial p_j} = \frac{\partial q_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial Q_i} \quad \text{en} \quad \frac{\partial P_i(q^{N_f}, p^{N_f})}{\partial q_j} = -\frac{\partial p_j(Q^{N_f}, P^{N_f})}{\partial Q_i}, \quad (2.2.16)$$

opnieuw voor $i, j = 1, \dots, N_f$. Deze vergelijkingen definiëren de voorwaarde opdat de transformatie (2.2.9) kanonisch zou zijn.

Zij nu $\boldsymbol{\eta}$ de $2N_f$ -dimensionale vector die de veralgemeende coördinaten q_i en de veralgemeende impulsen p_i bevat: $\boldsymbol{\eta} = (q_1, \dots, q_{N_f}, p_1, \dots, p_{N_f})$. De Hamiltonvergelijkingen kunnen dan in matrixnotatie compact uitgedrukt worden als:

$$\dot{\boldsymbol{\eta}} = \boldsymbol{\omega} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{\eta}} \quad \text{met } \boldsymbol{\omega} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad (2.2.17)$$

waarbij elk van de vetgedrukte symbolen in $\boldsymbol{\omega}$ een $(N_f \times N_f)$ matrix voorstellen. De $(2N_f \times 2N_f)$ matrix $\boldsymbol{\omega}$ is de metriek op de faseruimte bestaande uit de N_f veralgemeende coördinaten en de N_f veralgemeende impulsen, en is dus de veralgemening van de gekende $(N_f \times N_f)$ eenheidsmatrix $\mathbf{1}$ op de reële ruimte \mathbb{R}^{2N_f} . Dankzij $\boldsymbol{\omega}$ kunnen de veralgemeende coördinaten en de veralgemeende impulsen formeel op dezelfde voet behandeld worden als coördinaten van de $2N_f$ -dimensionale vector $\boldsymbol{\eta}$, en dient er dus niet langer een onderscheid gemaakt te worden tussen de veralgemeende coördinaten en de veralgemeende impulsen.

Analoog kan $\boldsymbol{\zeta}$ gedefinieerd worden als vector die de veralgemeende coördinaten Q_i en P_i bevat. De transformatie van q, p naar Q, P kan dan geschreven worden als:

$$\boldsymbol{\zeta} = \boldsymbol{\zeta}(\boldsymbol{\eta}), \quad (2.2.18)$$

met tijdsafgeleide

$$\dot{\boldsymbol{\zeta}} = \mathbf{M} \dot{\boldsymbol{\eta}} \quad \text{met } M_{ij} = \frac{\partial \zeta_i}{\partial \eta_j}. \quad (2.2.19)$$

Hierbij is \mathbf{M} niets anders dan de Jacobi-matrix die tussenkomt bij de transformatie van de oude coördinaten $\boldsymbol{\eta}$ naar de nieuwe coördinaten $\boldsymbol{\zeta}$. Deze en de voorgaande grootheden uit deze paragraaf zijn schematisch voorgesteld in Figuur 2.4.

Nu kan men anderzijds $\dot{\boldsymbol{\zeta}}$ als functie van $\boldsymbol{\zeta}$ bepalen via de kettingregel en vergelijking (2.2.17), hetgeen levert dat

$$\dot{\zeta}_i = \sum_{j=1}^{2N_f} \frac{\partial \zeta_i}{\partial \eta_j} \dot{\eta}_j = \sum_{j=1}^{2N_f} \sum_{k=1}^{2N_f} \frac{\partial \zeta_i}{\partial \eta_j} \omega_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \eta_k} = \sum_{j=1}^{2N_f} \sum_{k=1}^{2N_f} \sum_{l=1}^{2N_f} \frac{\partial \zeta_i}{\partial \eta_j} \omega_{jk} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_l} \frac{\partial \zeta_l}{\partial \eta_k}, \quad (2.2.20)$$

of, in matrixnotatie:

$$\dot{\xi} = \mathbf{M}\omega\mathbf{M}^T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi}, \quad (2.2.21)$$

met \mathbf{M} zoals gedefinieerd in vergelijking (2.2.19) en

$$M_{ij}^T = \frac{\partial \xi_j}{\partial \eta_i}. \quad (2.2.22)$$

Indien de transformatie van η naar ξ kanonisch is, dient ook ξ aan de Hamiltonvergelijkingen uit vergelijking (2.2.17) te voldoen:

$$\dot{\xi} = \omega \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi}. \quad (2.2.23)$$

Vergelijken van deze uitdrukking met vergelijking (2.2.21) maakt duidelijk dat, als de transformatie van η naar ξ kanonisch is, dan \mathbf{M} dient te voldoen aan de zogenaamde symplectische voorwaarde [18]:

$$\mathbf{M}\omega\mathbf{M}^T = \omega. \quad (2.2.24)$$

Deze symplectische voorwaarde is de veralgemening van de orthogonaliteitseigenschap in \mathbb{R}^{N_f} . Immers, een vierkante matrix \mathbf{R} in $\mathbb{R}^{N_f \times N_f}$ wordt orthogonaal genoemd indien

$$\mathbf{R}\mathbf{R}^T = \mathbf{1} \Leftrightarrow \mathbf{R}\mathbf{1}\mathbf{R}^T = \mathbf{1}. \quad (2.2.25)$$

Voorbeelden van transformaties in \mathbb{R}^{N_f} die aan deze voorwaarde voldoen, zijn de klassieke rotaties en translaties. De corresponderende voorwaarde in de faseruimte drukt uit dat de bewegingsvergelijkingen in de nieuwe coördinaten ξ opnieuw de kanonische vorm aannemen. Dit impliceert ook meteen dat de absolute waarde van de determinant van de Jacobi-matrix, de zogenaamde Jacobiaan, de waarde één aanneemt. Inderdaad, het nemen van de determinantaftbeelding aan beide zijden van vergelijking (2.2.24) levert:

$$\det(\mathbf{M}\omega\mathbf{M}^T) = \det(\omega) \Leftrightarrow [\det(\mathbf{M})]^2 \det(\omega) = \det(\omega) \Leftrightarrow \det(\mathbf{M}) = \pm 1. \quad (2.2.26)$$

Aangezien deze Jacobiaan in absolute waarde gelijk is aan één, betekent dit dat de transformatie het volume ingenomen door het systeem in de faseruimte behoudt.

Deze symplectische voorwaarde is primordiaal voor de implementatie van de bewegingsvergelijkingen. Zijn immers η de coördinaten van het systeem op een tijd t , en zijn ξ de coördinaten van het systeem op een latere tijd $t + \Delta t$. In dat geval geldt als verband tussen beide:

$$\xi = \xi(\eta) = \eta(t + \Delta t) = \eta(t) + \dot{\eta}(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.2.27)$$

De Jacobi-matrix geassocieerd aan deze transformatie wordt dan:

$$\mathbf{M} = \frac{\partial \xi}{\partial \eta} = \mathbf{1} + \Delta t \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\omega \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \eta} \right] + \mathcal{O}(\Delta t^2) = \mathbf{1} + \Delta t \omega \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \eta \partial \eta} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.2.28)$$

Aangezien ω een antisymmetrische matrix is, komt er voor \mathbf{M}^T :

$$\mathbf{M}^T = \mathbf{1} - \Delta t \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \eta \partial \eta} \omega + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.2.29)$$

Met behulp van deze expliciete uitwerkingen is het nu eenvoudig na te gaan dat deze matrix, die voortkomt uit de tijdspropagatie van het systeem, tot op tweede orde in Δt voldoet aan de symplectische voorwaarde van vergelijking (2.2.24). Immers:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}\omega\mathbf{M}^T &= \left(1 + \Delta t\omega\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\eta\partial\eta} + \mathcal{O}(\Delta t^2)\right)\omega\left(1 - \Delta t\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\eta\partial\eta}\omega + \mathcal{O}(\Delta t^2)\right) \\ &= \omega + \Delta t\omega\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\eta\partial\eta}\omega - \Delta t\omega\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial\eta\partial\eta}\omega + \mathcal{O}(\Delta t^2) \\ &= \omega + \mathcal{O}(\Delta t^2). \end{aligned} \quad (2.2.30)$$

Dit betekent dus dat de propagatie in de tijd gebaseerd op de Hamiltonvergelijkingen intrinsiek symplectisch is. Een discretisatie van deze continue bewegingsvergelijkingen kan dus pas betrouwbare resultaten geven als ook deze implementatie aanleiding geeft tot symplectische bewegingsvergelijkingen.

2.2.3 Discretisatie via de Liouville-operator

Aangezien de symplectische eigenschap nauw samenhangt met de tijdspropagatie van het systeem, is het raadzaam na te gaan hoe een scalaire functie propageert. Beschouw daarvoor een algemene functie f die afhankelijk is van de N_f veralgemeende coördinaten en de N_f veralgemeende impulsen. Voor een welbepaald traject in de faseruimte zijn deze veralgemeende coördinaten en impulsen functie van de tijd, zodat f op zijn beurt impliciet van de tijd afhangt volgens $t \mapsto f(q^{N_f}(t), p^{N_f}(t))$. De (totale) tijdsafgeleide van deze functie wordt dan gegeven door:

$$\dot{f} = \sum_{j=1}^{N_f} \dot{q}_j \frac{\partial f}{\partial q_j} + \sum_{j=1}^{N_f} \dot{p}_j \frac{\partial f}{\partial p_j} \equiv i\hat{L}f. \quad (2.2.31)$$

Hierbij werd de Liouville-operator $i\hat{L}$ ingevoerd als:

$$i\hat{L} = \sum_{j=1}^{N_f} \dot{q}_j \frac{\partial}{\partial q_j} + \sum_{j=1}^{N_f} \dot{p}_j \frac{\partial}{\partial p_j} \equiv \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} + \dot{p} \frac{\partial}{\partial p}, \quad (2.2.32)$$

waarbij de sommatie over de verschillende veralgemeende coördinaten en impulsen niet langer expliciet zal genoteerd worden. De incorporatie van de imaginaire eenheid in de definitie van de Liouville-operator is een conventie die verzekert dat deze operator Hermitisch is. Vergelijking (2.2.31) kan nu formeel geïntegreerd worden tot:

$$f(t) \equiv f[q^{N_f}(t), p^{N_f}(t)] = \exp(i\hat{L}t)f[q^{N_f}(0), p^{N_f}(0)] \equiv \exp(i\hat{L}t)f(0). \quad (2.2.33)$$

Deze formele oplossing is in het algemeen van weinig praktisch nut, aangezien het rechterlid van de vergelijking nog steeds de exacte integratie van de klassieke bewegingsvergelijkingen vereist. Echter, in het geval dat de Liouville-operator enkel de eerste term van het rechterlid van vergelijking (2.2.32) bevat, kan de integratie exact uitgewerkt worden [19]. Indien deze term genoteerd wordt als $i\hat{L}_q$, komt er:

$$i\hat{L}_q = \dot{q}(0) \frac{\partial}{\partial q}. \quad (2.2.34)$$

Als $\hat{L} = \hat{L}_q$, kan het rechterlid van vergelijking (2.2.33) in een Taylorreeks ontwikkeld worden tot:

$$\begin{aligned}
f[q^{N_f}(t), p^{N_f}(t)] &= \exp\left(\dot{q}(0)t \frac{\partial}{\partial q}\right) f[q^{N_f}(0), p^{N_f}(0)] \\
&= \left[1 + \dot{q}(0)t \frac{\partial}{\partial q} + \mathcal{O}(t^2)\right] f[q^{N_f}(0), p^{N_f}(0)] \\
&= f[q^{N_f}(0), p^{N_f}(0)] + \frac{\partial f[q^{N_f}(0), p^{N_f}(0)]}{\partial q} \dot{q}(0)t + \mathcal{O}(t^2) \\
&= f[q^{N_f}(0) + \dot{q}^{N_f}(0)t, p^{N_f}(0)] + \mathcal{O}(t^2),
\end{aligned} \tag{2.2.35}$$

waarbij ondersteld is dat q^{N_f} en \dot{q}^{N_f} onafhankelijk zijn. In deze afleiding werd in de tweede lijn de Taylorexpan­sie van de exponentiële doorgevoerd, terwijl de voorlaatste stap uit de laatste volgt door Taylorexpan­sie van f . Analoog kan een term $i\hat{L}_p$ gedefinieerd worden als

$$i\hat{L}_p = \dot{p}(0) \frac{\partial}{\partial p}, \tag{2.2.36}$$

waarbij dan:

$$f(t) = \exp\left(\dot{p}(0)t \frac{\partial}{\partial p}\right) f(0) = f[q^{N_f}(0), p^{N_f}(0) + \dot{p}^{N_f}(0)t], \tag{2.2.37}$$

indien opnieuw p en \dot{p} onafhankelijk zijn.

Met deze definities is het triviaal dat $i\hat{L} = i\hat{L}_q + i\hat{L}_p$. Echter, aangezien \hat{L}_p en \hat{L}_q niet commuteren, kan de totale propagator niet geschreven worden als een product van de twee deelpropagatoren:

$$\exp(i\hat{L}t) = \exp(i\hat{L}_qt + i\hat{L}_pt) \neq \exp(i\hat{L}_qt) \exp(i\hat{L}_pt), \tag{2.2.38}$$

vermits voor niet-commuterende observabelen hierbij termen van de orde $\mathcal{O}([\hat{L}_q, \hat{L}_p])$ en hoger verwaarloosd worden. Echter, steunende op de Trotteridentiteit, geldt er wel voor twee niet noodzakelijk commuterende operatoren \hat{A} en \hat{B} :

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\exp\left(\frac{\hat{A}}{2P}\right) \exp\left(\frac{\hat{B}}{P}\right) \exp\left(\frac{\hat{A}}{2P}\right) \right]^P. \tag{2.2.39}$$

Deze relatie is formeel correct in de limiet $P \rightarrow \infty$ [19]. Volgens het theorema van Trotter kan bovendien de fout bepaald worden indien P groot maar eindig gekozen wordt:

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \left[\exp\left(\frac{\hat{A}}{2P}\right) \exp\left(\frac{\hat{B}}{P}\right) \exp\left(\frac{\hat{A}}{2P}\right) \right]^P \exp\left(\mathcal{O}\left(\frac{1}{P^2}\right)\right). \tag{2.2.40}$$

Indien dit toegepast wordt op de Liouville-vergelijking (2.2.33), met de identificatie:

$$\frac{\hat{A}}{P} = \frac{i\hat{L}_pt}{P} = \Delta t \dot{p}(0) \frac{\partial}{\partial p}, \quad \frac{\hat{B}}{P} = \frac{i\hat{L}_qt}{P} = \Delta t \dot{q}(0) \frac{\partial}{\partial q}, \tag{2.2.41}$$

en $\Delta t = t/P$, dan wordt deze vergelijking:

$$f(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\exp\left(i\hat{L}_p \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(i\hat{L}_q \Delta t) \exp\left(i\hat{L}_p \frac{\Delta t}{2}\right) \right]^{\frac{t}{\Delta t}} f(0). \tag{2.2.42}$$

Eén tijdsstap Δt correspondeert dus met het doorvoeren van de operator

$$\exp\left(i\hat{L}_p\frac{\Delta t}{2}\right)\exp(i\hat{L}_q\Delta t)\exp\left(i\hat{L}_p\frac{\Delta t}{2}\right). \quad (2.2.43)$$

Met behulp van vergelijkingen (2.2.35,2.2.37) levert dit dan:

$$\begin{aligned} f(\Delta t) &= \exp\left(i\hat{L}_p\frac{\Delta t}{2}\right)\exp(i\hat{L}_q\Delta t)\exp\left(i\hat{L}_p\frac{\Delta t}{2}\right)f[q^{N_f}(0),p^{N_f}(0)] \\ &= \exp\left(i\hat{L}_p\frac{\Delta t}{2}\right)\exp(i\hat{L}_q\Delta t)f\left[q^{N_f}(0),p^{N_f}(0)+\dot{p}^{N_f}(0)\frac{\Delta t}{2}\right] \\ &= \exp\left(i\hat{L}_p\frac{\Delta t}{2}\right)f\left[q^{N_f}(0)+\dot{q}^{N_f}\left(\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t,p^{N_f}(0)+\dot{p}^{N_f}(0)\frac{\Delta t}{2}\right] \\ &= f\left[q^{N_f}(0)+\dot{q}^{N_f}\left(\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t,p^{N_f}(0)+\dot{p}^{N_f}(0)\frac{\Delta t}{2}+\dot{p}^{N_f}(\Delta t)\frac{\Delta t}{2}\right]. \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

Bemerk dat in de derde en vierde lijn \dot{q} geëvalueerd wordt op de halve tijdsstap $\Delta t/2$, vermits deze tijdsafgeleide via de Hamiltonvergelijkingen bepaald is door de bijhorende impuls p , die in de tweede lijn een halve tijdsstap verder werd geïntegreerd. Deze vergelijking levert dan meteen de implementatie bekomen via de discretisatie volgens Liouville, als gegeven in Algoritme 2.2. De bekomen implementatie is in dit geval identiek aan de *velocity Verlet*-integratie. Echter, in tegenstelling tot voornoemde, is via de discretisatie volgens Liouville aangetoond dat de discrete tijdspropagatie voldoet aan de symplectische eigenschap, gebaseerd op het theorema van Liouville. Deze implementatie zal dus de symmetrieën van de exacte tijdsevolutie behouden, en is te verkiezen als standaardmethode voor het discretiseren in andere ensembles.

Algoritme 2.2. Liouville-integratieschema

- 1: $\dot{q}_i \leftarrow \dot{q}_i + \Delta t F_i / (2m_i)$
 - 2: $q_i \leftarrow q_i + \dot{q}_i \Delta t$
 - 3: $F_i \leftarrow \text{eval_kracht}(q_i)$
 - 4: $\dot{q}_i \leftarrow \dot{q}_i + \Delta t F_i / (2m_i)$
-

Naast de discretisatie via Taylor- en Liouville-expansie, is in de literatuur nog een plethora aan discretisatieschema's terug te vinden. Voorbeelden hiervan zijn het derde-orde predictor algoritme, waarbij de veralgemeende coördinaten geüpdatet worden met behulp van de twee meest recente coördinaten [20], en een expliciet tijdsreversibel algoritme gebaseerd op centrale differenties [21]. Bijkomende algoritmes zijn besproken in een resumerend werk van S. Toxvaerd [14]. Hierbij wordt in het bijzonder aandacht besteed aan de afrondfouten die optreden door het eindig computergeheugen, en er aldus voor zorgen dat behouden grootheden niet langer constant zijn doorheen de propagatie. Deze behouden grootheden zijn een belangrijke verificatiemethode, zoals besproken in de volgende sectie.

2.3 Behouden grootheden

Behouden grootheden zijn in de natuurkunde van bijzonder belang. Zij vormen, zoals hierboven vermeld, een middel om te verifiëren of een bepaald integratie-algoritme het correcte resultaat geeft, maar wijzen bovendien ook op een invariantie in de veralgemeende coördinaten. Dit laatste betekent dan ook dat het systeem de vrijheid over deze invariante grootheden verliest. Dit is belangrijk bij het correct bepalen van het aantal geometrische vrijheidsgraden van het systeem.

2.3.1 Energie

Een eerste behouden grootte wordt gevonden door de tijdsevolutie van de Hamiltoniaan, vergelijking (2.1.6), te berekenen:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathcal{H}}{dt} &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \\
 &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_i} \frac{p_i}{m_i} - \sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_i} + \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t} \\
 &= \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t}.
 \end{aligned} \tag{2.3.1}$$

Indien de potentiële energie tijdsinvariant is, zal de totale energie dus behouden zijn.

2.3.2 Massamiddelpuntssnelheid

Indien de veralgemeende coördinaten klassieke coördinaten voorstellen, en dus $q^{N_f} = \mathbf{r}^n$ en $p^{N_f} = \mathbf{p}^n$, met $N_f = 3n$, kan de Hamiltoniaan nog geschreven worden als:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, t) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n, t). \tag{2.3.2}$$

De massamiddelpuntssnelheid is voor een dergelijk systeem gedefinieerd als:

$$\mathbf{v}_{CM} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i, \quad \text{met } M = \sum_{i=1}^n m_i, \tag{2.3.3}$$

en definieert de snelheid van het unieke assenstelsel, ten opzichte van het origineel inertiaalstelsel, waarvoor de totale impuls van het systeem zoals berekend in dit nieuwe assenstelsel verdwijnt.

Nu kan aangetoond worden dat onder bepaalde voorwaarden deze massamiddelpuntssnelheid invariant is. Immers, de tijdsevolutie van deze snelheid wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{v}_{CM}}{dt} &= \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial \mathbf{v}_{CM}}{\partial r_{\mu,i}} \frac{dr_{\mu,i}}{dt} + \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial \mathbf{v}_{CM}}{\partial p_{\mu,i}} \frac{dp_{\mu,i}}{dt} + \frac{\partial \mathbf{v}_{CM}}{\partial t} \\
 &= -\frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mathbf{p}_j}{\partial p_{\mu,i}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_{\mu,i}} \\
 &= -\frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} \\
 &= \frac{1}{M} \mathbf{F}_{tot}.
 \end{aligned} \tag{2.3.4}$$

Bovendien kan aangetoond worden dat de totale interne kracht – de krachten ten gevolge van de onderlinge interacties van de deeltjes in het systeem – voor centrale krachten steeds nul is wegens de wet van actie en reactie. Dit betekent dus dat de massamiddelpuntssnelheid van het systeem een behouden grootte is van zodra er geen externe kracht inwerkt op het systeem ($\mathbf{F}_{tot} = \mathbf{0}$).

2.3.3 Impulsmoment

Opnieuw in de onderstelling dat de veralgemeende coördinaten en impulsen hier de klassieke coördinaten en impulsen zijn, kan op eenvoudige wijze het totaal impulsmoment gedefinieerd worden:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^n \begin{bmatrix} r_{y,i} p_{z,i} - r_{z,i} p_{y,i} \\ r_{z,i} p_{x,i} - r_{x,i} p_{z,i} \\ r_{x,i} p_{y,i} - r_{y,i} p_{x,i} \end{bmatrix}. \quad (2.3.5)$$

Ook deze grootheid kan behouden zijn, immers:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial r_{\mu,i}} \frac{dr_{\mu,i}}{dt} + \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=x,y,z} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_{\mu,i}} \frac{dp_{\mu,i}}{dt} + \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \begin{bmatrix} p_{z,i} p_{y,i} - p_{y,i} p_{z,i} - m_i (r_{y,i} \partial_{r_{z,i}} \mathcal{V} - r_{z,i} \partial_{r_{y,i}} \mathcal{V}) \\ p_{x,i} p_{z,i} - p_{z,i} p_{x,i} - m_i (r_{z,i} \partial_{r_{x,i}} \mathcal{V} - r_{x,i} \partial_{r_{z,i}} \mathcal{V}) \\ p_{y,i} p_{x,i} - p_{x,i} p_{y,i} - m_i (r_{x,i} \partial_{r_{y,i}} \mathcal{V} - r_{y,i} \partial_{r_{x,i}} \mathcal{V}) \end{bmatrix} \\ &= - \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} \\ &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i \\ &= \mathbf{M}_{tot}. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Bovendien kan aangetoond worden dat ook het totaal intern krachtmoment van een veeldeeltjessysteem steeds gelijk is aan nul. Dit betekent dus dat het impulsmoment een behouden grootheid is van zodra er geen extern krachtmoment inwerkt op het systeem ($\mathbf{M}_{tot} = \mathbf{0}$).

2.3.4 Transformatie naar massamiddelpuntstelsel

Uit de afleiding hierboven volgt dat het impulsmoment en de massamiddelpuntssnelheid onder welbepaalde voorwaarden behouden zijn. Het lijkt dus voor de hand liggend om a priori het systeem te beschouwen in het stelsel S' waarin de massamiddelpuntssnelheid en het impulsmoment verdwijnen:

$$\mathbf{v}'_{CM} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i = \mathbf{0} \text{ en } \mathbf{L}' = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i \times \mathbf{p}'_i = \mathbf{0}. \quad (2.3.7)$$

Doel van deze paragraaf is aan te tonen dat er inderdaad een transformatie van het stelsel S naar het stelsel S' bestaat, waarbij in deze laatste de massamiddelpuntssnelheid verdwijnt. Introduceer hiervoor een referentiestelsel S' dat ten opzichte van het stelsel S beweegt met een constante snelheid \mathbf{V} , zo dat:

$$\dot{\mathbf{r}}'_i = \dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{V} \Rightarrow \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - m_i \mathbf{V}, \quad (2.3.8)$$

en:

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{V}t. \quad (2.3.9)$$

Het linkerdeel van vergelijking (2.3.7) wordt hiermee herschreven tot:

$$\mathbf{0} = M \mathbf{v}'_{CM} = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i - M \mathbf{V}. \quad (2.3.10)$$

Als dus de constante snelheid V gelijkgesteld wordt aan de originele massamiddelpuntssnelheid, gegeven door

$$\mathbf{V} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i = \mathbf{v}_{CM}, \quad (2.3.11)$$

dan verdwijnt de massamiddelpuntssnelheid in het stelsel S' . Op analoge wijze kan men een stelsel S'' vinden waarin zowel de massamiddelpuntssnelheid als het impulsmoment nul zijn. Echter, uit het rechterdeel van vergelijking (2.3.7) blijkt meteen dat er een intrinsieke koppeling tussen de coördinaten en de impulsen optreedt. Hierdoor wordt de analytische afleiding van dit stelsel S'' bemoeilijkt, en is deze afleiding hier dan ook niet vermeld.

2.3.5 Geometrische vrijheidsgraden

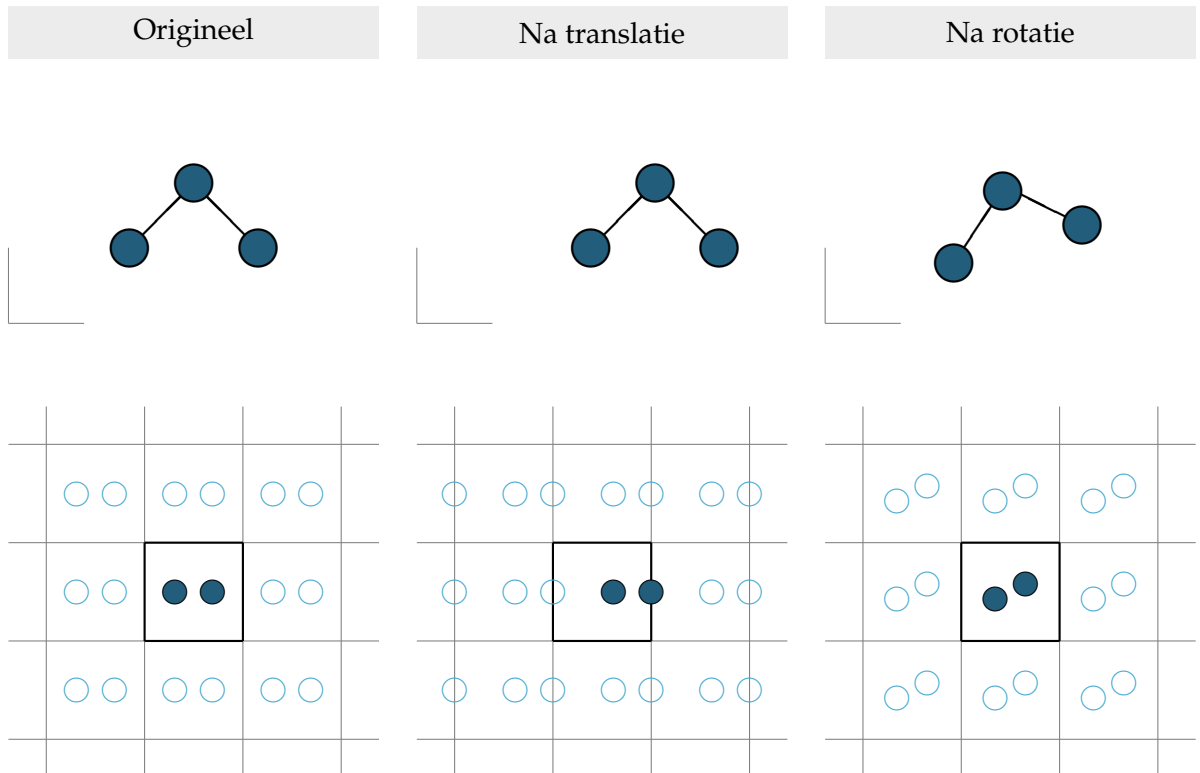
Uit de hierboven uitgewerkte behouden grootheden kan het aantal vrijheidsgraden van een systeem bepaald worden. Hierbij dient opgemerkt te worden dat enkel de geometrische beperkingen – zoals het eventueel constant zijn van het totaal impulsmoment en de massamiddelpuntssnelheid – een invloed hebben op het aantal vrijheidsgraden. Immers, deze restricties bepalen welke modes energetisch toegankelijk zijn, en welke modes niet kunnen geëxciteerd worden. De beperkingen die door het ensemble worden opgelegd, zoals de totale energie, wijzigen het aantal vrijheidsgraden niet.

In een NVE -ensemble wordt het aantal vrijheidsgraden N_f voor een systeem van $n > 2$ atomen dus gegeven door:

- $N_f = 3n$ indien de uitwendige kracht \mathbf{F}_{tot} noch het uitwendig krachtmoment \mathbf{M}_{tot} identisch nul zijn;
- $N_f = 3n - 3$ indien de uitwendige kracht \mathbf{F}_{tot} niet nul is, maar het uitwendig krachtmoment \mathbf{M}_{tot} wél identisch nul blijkt te zijn; of indien de uitwendige kracht \mathbf{F}_{tot} nul is, maar het uitwendig krachtmoment \mathbf{M}_{tot} niet identisch nul blijkt te zijn;
- $N_f = 3n - 6$ indien de uitwendige kracht \mathbf{F}_{tot} en het uitwendig krachtmoment \mathbf{M}_{tot} beide identisch nul blijken te zijn.

Voor kleinere systemen liggen de zaken enigszins anders. Voor een geïsoleerde monoatomaire molecule ($n = 1$) bijvoorbeeld leidt een willekeurige rotatie tot een systeem dat niet onderscheidbaar is van het origineel systeem. Het heeft dan ook geen zin te spreken van een rotatie, zodat $N_f = 3$ of $N_f = 0$, afhankelijk of de totale uitwendige kracht al dan niet nul is. Voor een geïsoleerde diatomaire molecule ($n = 2$) treedt eenzelfde effect op bij rotatie rondom de as die beide atomen verbindt: deze rotatie leidt tot eenzelfde systeem, waardoor er slechts twee vrijheidsgraden (in plaats van drie) verdwijnen indien het uitwendig krachtmoment nul is. Hierbij is dus, afhankelijk van het al dan niet nul zijn van \mathbf{F}_{tot} en \mathbf{M}_{tot} , $N_f \in \{1, 3, 4, 6\}$. Analoog levert rotatie rond de as die de atomen van een lineaire molecule verbindt een ongewijzigd systeem, met dus slechts twee rotationele vrijheidsgraden.

Ook het periodiek karakter van de beschouwde molecule kan op het eerste zicht tot verrassende resultaten leiden. Beschouw hiervoor de geïsoleerde gasmolecule in de bovenste panelen van Figuur 2.5. Indien men aanneemt dat er geen extern veld aanwezig is, zal $\mathbf{F}_{tot} = \mathbf{M}_{tot} = \mathbf{0}$, en zijn er dus drie vrijheidsgraden aanwezig in het systeem. Deze kunnen, net zoals bij een watermolecule, geïdentificeerd worden met de twee bindingslengten en de bindingshoek tussen de atomen. De onderste panelen in Figuur 2.5 stellen een diatomair systeem voor met periodieke



Figuur 2.5: Effect van een translatie (midden) en rotatie (rechts) op een geïsoleerd systeem (boven), respectievelijk een systeem met periodieke randvoorwaarden (onder). Voor het periodiek systeem zijn naast de beschouwde eenheidscel (volle atomen) ook de beelden van de atomen getekend die zich in een naburige eenheidscel bevinden.

randvoorwaarden. Indien men aanneemt dat origineel $\mathbf{F}_{tot} = \mathbf{M}_{tot} = \mathbf{0}$, zal ook na translatie aan deze voorwaarden voldaan zijn. Echter, na rotatie, die leidt tot het rechtse beeld, oefenen de beelden van de atomen in de simulatiecel een niet-verdwijnd krachtmoment uit op de geroteerde atomen in de eenheidscel, die deze rotatie tracht tegen te gaan. In voorkomend geval is $\mathbf{M}_{tot} \neq \mathbf{0}$. Voor driedimensionale periodieke randvoorwaarden met voldoende atomen kan men bijgevolg enkel $N_f = 3n$ en $N_f = 3n - 3$ onderscheiden, afhankelijk van het al dan niet aanwezig zijn van een uitwendige kracht \mathbf{F}_{tot} .

Als laatste is de totale energie $E = \mathcal{K} + \mathcal{V}$ in de klassieke betekenis een behouden grootheid voor een systeem zonder demping, en kan het samen met de massamiddelpuntssnelheid v_{CM} en het impulsmoment L aangewend worden om te controleren of de implementatie correcte resultaten oplevert. Dit komt verder in de tekst, in de laatste paragrafen van Hoofdstukken 3 en 4, en in Hoofdstuk 5 uitgebreider aan bod.

Hoofdstuk 3

Het kanonisch ensemble

Every sentence I utter must be understood not as an affirmation, but as a question.

—Niels Bohr

3.1 Inleiding

In voorgaand hoofdstuk werd aangetoond dat de klassieke wetten van Newton overeenstemmen met een bemonstering volgens het NVE -ensemble. Echter, in een experimentele opstelling is het constant houden van de energie niet altijd eenvoudig, in tegenstelling tot het opleggen van een constante temperatuur T . Vandaar mag het belang van een simulatie in het NVT -ensemble niet onderschat worden, waarbij experimentele verificatie eenvoudiger toegankelijk is.

Zoals echter vermeld, is er een directe correspondentie tussen de klassieke wetten van Newton en het NVE -ensemble. Voor het NVT -ensemble geldt deze directe correspondentie niet meer, en dient er een alternatieve aanpak gevolgd te worden om succesvol een thermostaat aan te leggen. Men zou een NVE -ensemble kunnen gebruiken voor een goedgekozen E , en uit die simulatie de gemiddelde temperatuur afleiden. Door vergelijken van deze gesimuleerde temperatuur met de gewenste temperatuur, kan men dan een nieuwe gok voor de opgelegde energie E maken, en met die gok opnieuw bemonsteren volgens de NVE -randvoorwaarden, tot de gewenste temperatuur bereikt is.

Het is echter duidelijk dat deze techniek zeer tijdrovend is, en bovendien inherent benaderend – een systeem dat propageert onder constante energie gedraagt zich anders dan onder constante temperatuur. Daarom zijn verschillende technieken ontwikkeld die zich specifiek richten op het aanleggen van een thermostaat. Hierbij kan men deze werkwijzen indelen volgens het al dan niet deterministische karakter, de mate waarin ze het systeem verstoren en zo mogelijk aanleiding geven tot onfysische artefacten, en of ze er al dan niet in slagen te bemonsteren volgens het kanonisch ensemble. Een overzicht van de technieken die hieronder besproken worden, is weergegeven in Figuur 3.1.

Een eerste methode die aangewend wordt om een thermostaat aan te leggen, is de zogenaamde techniek van *velocity rescaling* [23][24]. Deze methode steunt op het constant houden van de

	Stochastisch	Deterministisch
Kanonisch	Langevin [22] Andersen [1]	Nosé en Nosé–Hoover (paragraaf 3.2)
Niet-kanonisch		<i>velocity rescaling</i> [23][24] Berendsen [25]

Figuur 3.1: Overzicht van de meest gebruikte thermostaattechnieken vermeld in deze tekst, ingedeeld volgens hun stochastisch/deterministisch karakter, en of ze er al dan niet in slagen het kanonisch ensemble correct te bemonsteren. Voor een MD-simulatie in een NVT-ensemble is een kanonische en deterministische techniek gewenst.

instantane temperatuur T_i , gedefinieerd als

$$\frac{3}{2}nk_B T_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2, \quad (3.1.1)$$

waarbij hier aangenomen wordt dat het driedimensionaal probleem bestaat uit n deeltjes met massa's m_i en instantane snelheden v_i , en waarbij k_B de Boltzmannconstante voorstelt. In de *velocity rescaling* techniek wordt deze instantane temperatuur – of equivalent de instantane kinetische energie,

$$\mathcal{K}_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2 = \frac{3}{2}nk_B T_i, \quad (3.1.2)$$

op bepaalde tijdstippen in de simulatie herschaald volgens

$$v'_i = \sqrt{\frac{T}{T_i}} v_i \quad (3.1.3)$$

zodat de instantane temperatuur op deze ogenblikken samenvalt met de opgelegde temperatuur T . Deze transformatie behoudt de richting en zin van de atomaire snelheidsvectoren, maar herschaalt ze allen met eenzelfde factor die afhangt van de instantane temperatuur. Deze equilibratietechniek leidt echter tot onfysische fluctuaties op deze renormalisatiemomenten, en kan dan ook in praktijk nauwelijks gebruikt worden voor simulatiedoeleinden in het kanonisch ensemble – ze wordt echter wel gebruikt in het eerder theoretische isokinetisch ensemble, waarbij de kinetische energie constant blijft. Deze techniek is deterministisch: gegeven de initiële voorwaarden, zal de simulatie telkens dezelfde resultaten geven.

Een tweede deterministische aanpak voor kanonische simulaties is de zogenaamde Berendsenthermostaat. In deze techniek volgens Berendsen *et al.* wordt het origineel systeem zwak gekoppeld aan een warmtebad [25], waarbij temperatuursfluctuaties exponentieel gedempt worden met een vooraf opgegeven tijdsconstante. Naarmate men deze tijdsconstante reduceert, benadert deze techniek steeds meer de *velocity rescaling* techniek hierboven. Het sterk dempen van deze fluctuaties leidt tot onfysische artefacten in temperatuur en snelheid, resulterend in het kunstmatig leveren van energie in laagfrequente modes [26]. Het kanonisch karakter van de bemonstering is bovendien bij deze Berendsenthermostaat, net zoals bij de *velocity rescaling* techniek, niet verzekerd.

Naast deze deterministische technieken, kan een thermostaat ook op stochastische wijze aangelegd worden. In de thermostaattechniek volgens Langevin wordt een fictieve wrijvingscoëfficiënt γ ingevoerd, alsook een stochastische ruis [22]. Door het invoeren van deze wrijvingscoëfficiënt en de ruis bootst het systeem een diffusieproces na. Een tweede niet-deterministische thermostaattechniek die substantieel verschilt van de Langevinthermostaat werd ingevoerd door Andersen [1]. Hierbij wordt de thermostaat aangelegd door het invoeren van stochastische, impulsieve krachten die inwerken op lukraak gekozen deeltjes. Deze botsingen, gekenmerkt door een botsingsfrequentie ν , bootsen in se een MC-stap na. In deze stap wordt immers de oude snelheid van het geselecteerd deeltje gewijzigd in een nieuwe snelheid, die gekozen wordt volgens de Maxwell-Boltzmann-distributie met maximum op de aangelegde temperatuur T . Het kiezen van de botsingsfrequentie is een afweging tussen twee effecten. Enerzijds leiden hogere botsingsfrequenties tot een snellere equilibratie van het systeem, maar anderzijds verstoren ze ook sterker het dynamisch gedrag.

De twee voornoemde stochastische technieken kunnen met succes gebruikt worden zolang men niet geïnteresseerd is in dynamische eigenschappen van het systeem. Deze eigenschappen worden immers handmatig verstoord, en zijn dus onfysisch, net zoals in een standaard MC-methode. In de Langevinthermostaat geschiedt dit door de invoering van een fictieve wrijvingscoëfficiënt γ , in de Andersenthermostaat via het interfereren met de snelheden van de deeltjes. Deze technieken zijn hierdoor eveneens niet tijdreversibel, een symmetrie die wel aanwezig is in het eigenlijke fysische systeem.

Het is duidelijk dat, als men geïnteresseerd is in dynamische variabelen, voorgaande werkwijzen niet tot correcte resultaten kunnen leiden. Het is de verdienste van Nosé, die voorstelde om de Hamiltoniaan van het origineel systeem te extenderen, dat een deterministische aanpak kon geformuleerd worden, zodanig dat het systeem gemiddeld een vooraf bepaalde temperatuur bezit, zonder handmatig het systeem sterk te verstoren. Deze techniek en zijn uitbreidingen zijn het onderwerp van de volgende paragrafen.

3.2 De Nosé- en Nosé-Hooverthermostaat

Klassiek worden de bewegingsvergelijkingen van het ene ensemble getransformeerd naar bewegingsvergelijkingen van een ander ensemble door in de bijhorende Hamiltoniaan gepaste energietermen bij te voegen – denk hierbij aan de extra term PV bij de overgang van het NVE - naar het NPH -ensemble, of bij de overgang van het kanonisch naar het isobaar-isotherm ensemble, beide besproken in het volgende hoofdstuk. De overgang van het NVE -ensemble naar het NVT -ensemble is in dat opzicht sterk verschillend, aangezien er geen voor de hand liggende term is om bij de Hamiltoniaan toe te voegen. *Reverse engineering* heeft echter uitgewezen dat er een Hamiltoniaan kan opgesteld worden, zodat de microkanonische bemonstering (NVE) met behulp van deze Hamiltoniaan de correcte kanonische bemonstering (NVT) levert voor het originele systeem en de bijhorende Hamiltoniaan.

Beschouw opnieuw een systeem gekenmerkt door N_f veralgemeende coördinaten, waarbij de potentiële energie niet expliciet afhangt van de tijdsafgeleiden van de veralgemeende coördinaten. De bijhorende Lagrangiaan en Hamiltoniaan werden in voorgaand hoofdstuk opgesteld als zijnde:

$$\mathcal{L}_0(q^{N_f}, \dot{q}^{N_f}) = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{q}_i^2}{2} - \mathcal{V}(q^{N_f}), \quad (3.2.1)$$

en

$$\mathcal{H}_0(q^{N_f}, p^{N_f}) = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(q^{N_f}). \quad (3.2.2)$$

Doel van dit hoofdstuk is aan te tonen dat, via gepaste aanpassingen aan deze Hamiltoniaan, inderdaad de kanonische bemonstering volgens \mathcal{H}_0 volgt uit de microkanonische bemonstering volgens de uitgebreide Hamiltoniaan \mathcal{H} . Hierbij wordt de chronologie van historische ontwikkelingen hieromtrent gerespecteerd: in eerste instantie wordt de Nosé–Hooverthermostaat met één thermostaatschakel behandeld, gevolgd door een algemenere behandeling met m thermostaatschakels, de zogenaamde Nosé–Hooverketens. Hierbij zullen de gekende coördinaten r_i en snelheden v_i als variabelen gekozen worden.

3.2.1 Nosé–formulering

De door Nosé geïntroduceerde Lagrangiaan, met het oog op het aanleggen van een warmtebad aan een systeem met n atomen, wordt gegeven door [27][28]:

$$\mathcal{L}_{Nose}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, s, \dot{s}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - L k_B T \ln s. \quad (3.2.3)$$

Deze Lagrangiaan is dus niet enkel afhankelijk van de coördinaten en snelheden van het originele systeem, maar ook van twee extra variabelen s en \dot{s} , die de kinematica van het warmtebad beschrijven.

Hoewel deze Lagrangiaan duidelijk meer informatie bevat dan de Lagrangiaan van het originele systeem uit vergelijking (3.2.1), zijn er overeenkomsten tussen beide Lagrangianen. In vergelijking (3.2.3) herkent men de kinetische energie van het originele systeem, echter herschaald met een factor s^2 , en de ongeschaalde originele potentiële energie. Twee extra termen zijn geïntroduceerd die de dynamica van het warmtebad weergeven. De derde term in vergelijking (3.2.3) heeft – mits men Q identificeert met een thermostaatmassa (eenheid: $\text{J}\cdot\text{s}^2$) – dezelfde vorm als de kinetische energie, en wordt dan ook vereenzelvigd met de kinetische energie van de thermostaat. De overblijvende term correspondeert met de potentiële energie van de thermostaatschakel. De reden voor de specifieke logaritmische afhankelijkheid van de thermostaatvariabele s is nodig om correct volgens het kanonisch ensemble te bemonsteren, zoals hieronder verder uitgewerkt is. L is een constante, waarvan de waarde later bepaald zal worden zodat de vereiste vorm van de partitiefunctie bekomen wordt. De thermostaatmassa Q wordt gedefinieerd aan de hand van een tijdsconstante τ_T volgens

$$Q = \frac{k_B T}{\omega_T^2} = \frac{k_B T}{4\pi^2} \tau_T^2. \quad (3.2.4)$$

De hoekfrequentie ω_T dient in dezelfde grootteorde gekozen te worden als de karakteristieke frequenties van het gesimuleerd systeem. Het effect van de keuze van deze massa op de resultaten van de simulatie zal uitvoerig besproken worden in Hoofdstuk 5.

Gebaseerd op het Lagrangeformalisme kunnen de veralgemeende impulsen van de extra variabelen bepaald worden. Voor de originele coördinaten vindt men:

$$\mathbf{p}_i = \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \mathcal{L}_{Nose} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.2.5)$$

en voor de thermostaatimpuls:

$$p_s = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nose}}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s}. \quad (3.2.6)$$

Dit levert dan de Hamiltoniaan van het uitgebreide systeem op:

$$\mathcal{H}_{Nose}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, s, p_s) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T \ln s. \quad (3.2.7)$$

Deze Hamiltoniaan kan in een meer vertrouwde vorm geschreven worden via de transformatie $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s$, waarbij de impulsen herschaald worden met de thermostaatvariabele. Echter, vermits deze transformatie niet kanonisch is, zal \mathbf{p}'_i niet langer de impuls toegevoegd bij \mathbf{r}_i voorstellen. Zoals gevisualiseerd in Figuur 2.4 betekent dit eveneens dat de Hamiltonvergelijkingen niet geldig zijn in de nieuwe coördinaten \mathbf{r} en \mathbf{p}' : deze vergelijkingen moeten vervangen worden door de ingewikkeldere vorm in de zwarte kaders van Figuur 2.4. Zoals reeds geanticipeerd met de notatie $\tilde{\mathcal{H}}$, zal de Hamiltoniaan \mathcal{H}_{Nose} transformeren in een behouden energiegrootheid, die, net omdat de Hamiltonvergelijkingen niet gelden in zijn argumenten, geen Hamiltoniaan meer voorstelt:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{Nose}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n, s, p_s) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T \ln s. \quad (3.2.8)$$

Dankzij deze transformatie krijgen de eerste twee termen in de Hamiltoniaan hierboven de vorm van een standaard n -deeltjeshamiltoniaan, in de variabelen \mathbf{r}^n en \mathbf{p}'^n . Om die redenen wordt naar de variabelen met accentteken verwezen in de bewoordingen van reële variabelen – deze staan immers in rechtstreeks contact met de geobserveerde grootheid. De originele variabelen zonder accentteken zijn dan de virtuele variabelen.

Met de notatie

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) \quad (3.2.9)$$

kan de uitgebreide Hamiltoniaan uit vergelijking (3.2.8) geschreven worden als:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{Nose}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n, s, p_s) = \tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T \ln s. \quad (3.2.10)$$

Het systeem hierboven telt, naast de $2N = 6n$ coördinaten en snelheden, twee virtuele coördinaten s en \dot{s} , waardoor het aantal vrijheidsgraden van dit systeem algemeen gegeven wordt door $N_f = 3n + 1$. Indien de uitwendige kracht en/of het uitwendig krachtmoment van dit systeem echter nul is, treden er extra behoudswetten op, zoals getoond in Hoofdstuk 2.3.

Het is belangrijk deze behoudswetten te incorporeren in de afleiding van de constante L . In het vervolg van deze paragraaf zal gewerkt worden met één extra behoudswet, namelijk het behoud van massamiddelpuntssnelheid. Dat deze snelheid inderdaad verdwijnt, ook met de gewijzigde Hamiltoniaan, wordt in paragraaf 3.5.3 aangetoond. Om deze behoudswet tot zijn recht te laten komen, worden de initiële coördinaten $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^n$ en impulsen $\{\mathbf{p}'_i\}_{i=1}^n$ getransformeerd naar het massamiddelpuntstelsel via de transformaties (2.3.8–2.3.9). De getransformeerde coördinaten worden genoteerd als $\{\mathbf{R}_i\}_{i=1}^n$, de getransformeerde impulsen als $\{\mathbf{P}'_i\}_{i=1}^n$. In dit stelsel geldt dan:

$$\mathbf{V}_{CM} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n \mathbf{P}'_i = \mathbf{0} \implies \mathbf{R}_{CM} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i \mathbf{R}_i = \mathbf{C}, \quad (3.2.11)$$

waarbij deze laatste volgt na integratie, en \mathbf{C} een constante vector is. Dit betekent dus dat de n coördinaten $\{\mathbf{R}_i\}_{i=1}^n$ en de n impulsen $\{\mathbf{P}'_i\}_{i=1}^n$ niet lineair onafhankelijk zijn – men kan dus zonder verlies van algemeenheid het systeem beschrijven met de tweemaal $(n - 1)$ vectoren $\{\mathbf{R}_i\}_{i=1}^{n-1}$ en $\{\mathbf{P}'_i\}_{i=1}^{n-1}$.

Dit betekent dan ook dat de Hamiltoniaan $\tilde{\mathcal{H}}_0$ enkel functie is van de $2(n - 1)$ onafhankelijke vectoren; met enig misbruik van notatie betekent dit:

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}'^{n-1}) = \tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n). \quad (3.2.12)$$

De Nosé–Lagrangiaan uit vergelijking (3.2.3) werd a priori voorgesteld. Opdat de bijhorende Hamiltoniaan uit vergelijking (3.2.7) echter correct het NVT -ensemble zou bemonsteren, dient de microkanonische partitiefunctie, gedefinieerd in vergelijking (2.0.2) en opgesteld met behulp van de Nosé–Hamiltoniaan, overeen te stemmen met de kanonische partitiefunctie voor de Hamiltoniaan van het origineel systeem.

In Appendix A wordt aangetoond dat voor een gegeven systeem met $3n_\varepsilon$ restricties – waarbij er dus voor het originele systeem $N_f = 3(n - n_\varepsilon)$ vrijheidsgraden overblijven – de Hamiltoniaan van vergelijking (3.2.7), indien gebruikt voor het bemonsteren van de faseruimte volgens de microkanonische partitiefunctie, inderdaad leidt tot het correcte NVT -ensemble, indien de constante L gekozen wordt als:

$$L = \begin{cases} N_f + 1, & \text{indien bemonsterd met constante reële tijdsstap } \Delta t'; \\ N_f, & \text{indien bemonsterd met constante virtuele tijdsstap } \Delta t. \end{cases} \quad (3.2.13)$$

In deze afleiding werden de optredende variabelen getransformeerd, zo dat

$$dt' = \frac{dt}{s}, \quad \mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s}, \quad s' = s, \quad p'_s = \frac{p_s}{s}. \quad (3.2.14)$$

Nu aangetoond is dat de Nosé–Hamiltoniaan (3.2.7) inderdaad tot de gewenste bemonstering leidt, kunnen de bewegingsvergelijkingen voor de variabelen afgeleid worden uit deze Hamiltoniaan:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H}_{Nose} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2}; \quad (3.2.15)$$

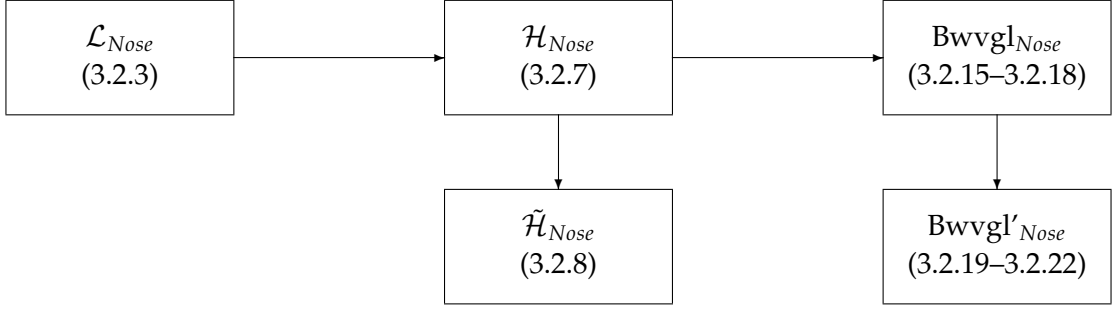
$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}_{Nose} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}^n); \quad (3.2.16)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}; \quad (3.2.17)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial s} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^3} - \frac{Lk_B T}{s}. \quad (3.2.18)$$

Bovenstaande bewegingsvergelijkingen zijn uitgedrukt als functie van de virtuele variabelen. De uitdrukkingen worden iets eenvoudiger bij overgang naar de bewegingsvergelijkingen voor de reële variabelen, gebruikmakend van de transformaties uit vergelijking (3.2.14):

$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (3.2.19)$$



Figuur 3.2: Voorstelling van de afleiding van de bewegingsvergelijkingen zoals in deze paragraaf uitgewerkt. Bemerk de ontbrekende horizontale pijl in de onderste lijn, vanwege de observatie dat vergelijking (3.2.8) geen Hamiltoniaan voorstelt.

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = \frac{d}{dt'} \frac{\mathbf{p}_i}{s} = \frac{1}{s} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt'} - \frac{\mathbf{p}_i}{s^2} \frac{ds}{dt'} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} - \mathbf{p}'_i \frac{ds}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) - \frac{s' p'_s \mathbf{p}'_i}{Q}; \quad (3.2.20)$$

$$\frac{1}{s'} \frac{ds'}{dt'} = \frac{d \ln s}{dt'} = \frac{s' p'_s}{Q}; \quad (3.2.21)$$

$$\frac{d(s' p'_s)}{dt'} = s \frac{dp_s}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - Lk_B T. \quad (3.2.22)$$

De werkwijze om tot deze bewegingsvergelijkingen te komen is nogmaals schematisch weergegeven in Figuur 3.2. De ontbrekende horizontale pijl tussen de behouden energetische grootheid $\tilde{\mathcal{H}}_{Nose}$ en de bewegingsvergelijkingen in reële variabelen wijst erop dat de Hamiltonvergelijkingen niet mogen toegepast worden op $\tilde{\mathcal{H}}_{Nose}$, vermits het geen Hamiltoniaan is.

Indien men deze bewegingsvergelijkingen zou willen implementeren, is het belangrijk op te merken dat ze gekoppeld zijn, zowel in de formulatie met behulp van reële als met virtuele variabelen. Dit bemoeilijkt de implementatie aanzienlijk. William Hoover toonde echter aan dat een goedgekozen transformatie het aantal gekoppelde variabelen met één kan laten verminderen, hetgeen het onderwerp is van de volgende deelparagraaf.

3.2.2 Hooverformulering

De idee doorgevoerd door Hoover is gebaseerd op de observatie dat de variabelen s' en p'_s in vergelijkingen (3.2.19–3.2.22) enkel gegroepeerd als $s' p'_s$ voorkomen [29]. Daarom wordt de variabele \tilde{p}_ζ ingevoerd volgens:

$$\tilde{p}_\zeta = s' p'_s = p_s. \quad (3.2.23)$$

Deze variabele is sterk gerelateerd aan de thermodynamische wrijvingscoëfficiënt $\zeta = \tilde{p}_\zeta / Q$. Hoover stelde dan ook origineel voor om met deze wrijvingscoëfficiënt te werken in plaats van met \tilde{p}_ζ . Echter, met het oog op de uitbreiding naar meerdere thermostaatschakels valt het gebruik van \tilde{p}_ζ te verkiezen. Deze grootheid heeft als afgeleide naar de virtuele tijd

$$\frac{d\tilde{p}_\zeta}{dt} = \frac{dp_s}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^3} - \frac{Lk_B T}{s}. \quad (3.2.24)$$

Het nut van transformatie (3.2.23) – die overeenkomt met een incomplete tijdstransformatie van de virtuele tijd naar de reële tijd, waarbij de thermostaatimpuls p_s niet mee wordt getransformeerd tot p'_s – wordt meteen duidelijk na het bekijken van de resulterende bewegingsvergelijkingen – het equivalent van vergelijkingen (3.2.19–3.2.22):

$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}, \quad (3.2.25)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = -\nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) - \frac{\tilde{p}'_\zeta}{Q} \mathbf{p}'_i; \quad (3.2.26)$$

$$\frac{d\tilde{p}'_\zeta}{dt'} = \frac{d(s' p'_s)}{dt'} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} - Lk_B T; \quad (3.2.27)$$

$$\frac{d \ln s'}{dt'} = \frac{\tilde{p}'_\zeta}{Q}. \quad (3.2.28)$$

Deze vergelijkingen zijn, zoals vooraf geanticipeerd, ontkoppeld. In vergelijkingen (3.2.25–3.2.27) komt immers de variabele s' niet langer voor, waardoor in principe enkel de drie overige sets variabelen dienen geïmplementeerd te worden.

De transformaties (3.2.23), $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ en $s' = s$ hervormen eveneens de Nosé–'Hamiltoniaan' (3.2.8) tot de zogenaamde Nosé–Hoover–'Hamiltoniaan' uit vergelijking (3.2.29). Deze benaming is echter misleidend, aangezien deze grootheid opnieuw geen Hamiltoniaan meer voorstelt. Hoewel deze grootheid afgeleid is van een Hamiltoniaan, en deze dus eveneens een behouden energie voorstelt, kunnen de bewegingsvergelijkingen (3.2.25–3.2.28) hier niet uit afgeleid worden.

$$\tilde{\mathcal{H}}_{NH}(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, s', \tilde{p}'_\zeta) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) + \frac{\tilde{p}'_\zeta{}^2}{2Q} + Lk_B T \ln s'. \quad (3.2.29)$$

Als laatste kan nu nog de variabele s' weggetransformeerd worden volgens

$$\zeta = \ln s' \Rightarrow \dot{\zeta} = \frac{\dot{s}'}{s'}, \quad (3.2.30)$$

waardoor vergelijking (3.2.28) transformeert tot:

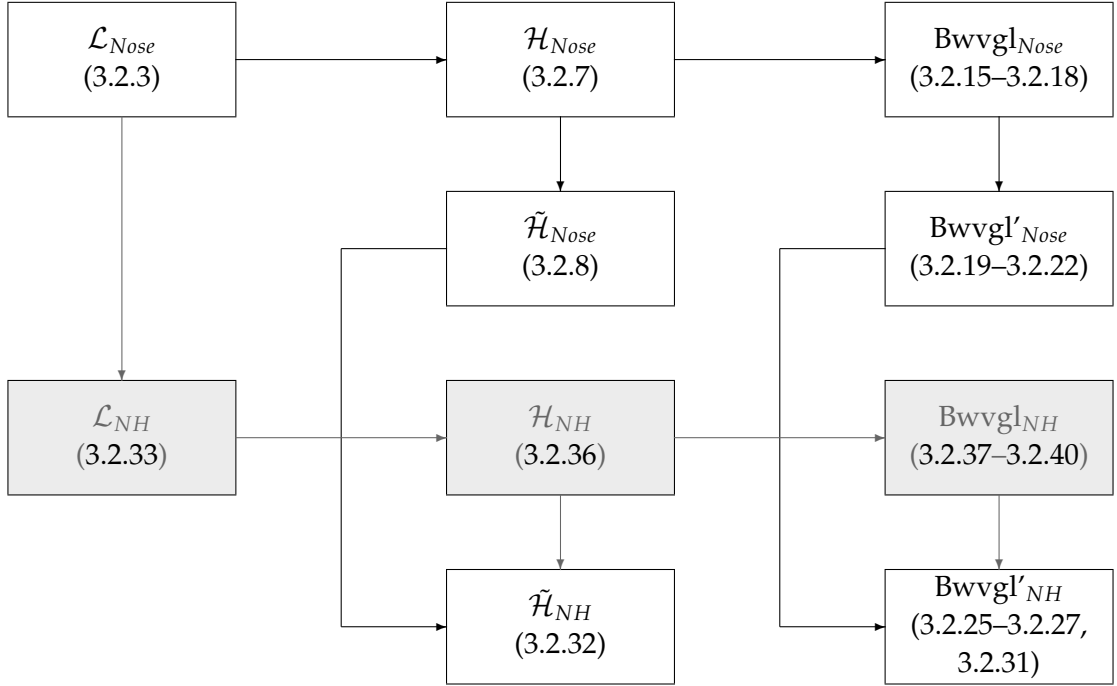
$$\frac{d\zeta}{dt'} = \frac{\tilde{p}'_\zeta}{Q}, \quad (3.2.31)$$

en vergelijking (3.2.29) zich herleidt tot de finale vorm van de Nosé–Hoover–'Hamiltoniaan':

$$\tilde{\mathcal{H}}_{NH}(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \zeta, \tilde{p}'_\zeta) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) + \frac{\tilde{p}'_\zeta{}^2}{2Q} + Lk_B T \zeta. \quad (3.2.32)$$

Deze laatste transformatie wijzigt echter het feit niet dat deze laatste behouden grootheid nog steeds geen Hamiltoniaan is.

In de voorgaande afleiding werd gestart van de Nosé–Lagrangiaan, waaruit de bijhorende Hamiltoniaan en bewegingsvergelijkingen afgeleid werden. Op deze bewegingsvergelijkingen werd dan een coördinatentransformatie toegepast, die aantoonde dat één van de variabelen geëlimineerd kan worden. De Nosé–Hamiltoniaan transformeerde dan tot een behouden



Figuur 3.3: Situering van de Nosé–Hooverbewegingsvergelijkingen (onderste lijn) ten opzichte van de eerder afgeleide Nosé–bewegingsvergelijkingen (bovenste twee lijnen). De zwarte grootheden en vergelijkingen zijn opgesteld door Nosé en Hoover, de grijze grootheden zijn in deze tekst afgeleid en vormen een alternatieve wijze om tot de finale bewegingsvergelijkingen te komen.

grootheid, die niet langer een Hamiltoniaan voorstelt. Deze afleiding is schematisch voorgesteld door de zwarte pijlen en grootheden in Figuur 3.3.

Hetzelfde doel kan nu echter ook bereikt worden via een alternatieve weg: de grijze grootheden en vergelijkingen in Figuur 3.3. Startend van de Nosé–Lagrangiaan uit vergelijking (3.2.3), kan de Nosé–Hoover–Lagrangiaan afgeleid worden door de transformatie $\zeta = \ln s$ en dus $\dot{\zeta} = \dot{s}/s$ nu toe te passen op de Nosé–Lagrangiaan uit vergelijking (3.2.3):

$$\mathcal{L}_{NH}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, \zeta, \dot{\zeta}) = \sum_{i=1}^n \exp(2\zeta) \frac{m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \exp(2\zeta) \frac{Q \dot{\zeta}^2}{2} - Lk_B T \zeta. \quad (3.2.33)$$

De veralgemeende impulsen behorend bij deze Lagrangiaan worden dan:

$$\mathbf{p}_i = \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \mathcal{L}_{NH} = \exp(2\zeta) m_i \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.2.34)$$

en

$$p_{\zeta} = \frac{\partial \mathcal{L}_{NH}}{\partial \dot{\zeta}} = \exp(2\zeta) Q \dot{\zeta}. \quad (3.2.35)$$

Deze werkwijze verzekert dat de hier opgestelde impulsen nu wel kanonisch toegevoegd zijn aan de variabelen \mathbf{r}_i en ζ , in tegenstelling tot voorheen. Bemerkt dat $p_{\zeta} = s p'_s$ niet dezelfde grootheid is als de eerdere, ad hoc ingevoerde grootheid $\tilde{p}_{\zeta} = s' p'_s$ – hetgeen bevestigt dat de voorheen beschreven transformatie naar de reële tijd niet kanonisch was. De correcte Nosé–Hoover–Hamiltoniaan wordt nu gegeven door

$$\mathcal{H}_{NH}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, \zeta, p_{\zeta}) = \sum_{i=1}^n \exp(-2\zeta) \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \exp(-2\zeta) \frac{p_{\zeta}^2}{2Q} + Lk_B T \zeta. \quad (3.2.36)$$

Deze grootheid is niet enkel behouden, maar stelt ook wel degelijk een Hamiltoniaan voor in de variabelen r, p, ζ en p_ζ (in tegenstelling tot $\tilde{\mathcal{H}}_{NH}$ uit vergelijking (3.2.32)). Immers, uit de Hamiltoniaan hierboven kunnen de correcte bewegingsvergelijkingen afgeleid worden:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H}_{NH} = \exp(-2\zeta) \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}; \quad (3.2.37)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}_{NH} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}^n); \quad (3.2.38)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{NH}}{\partial p_\zeta} = \exp(-2\zeta) \frac{p_\zeta}{Q}; \quad (3.2.39)$$

$$\frac{dp_\zeta}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{NH}}{\partial \zeta} = \sum_{i=1}^n \exp(-2\zeta) \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \exp(-2\zeta) \frac{p_\zeta^2}{Q} - Lk_B T. \quad (3.2.40)$$

Doorvoeren van de gekende transformaties (3.2.14) met $s = \exp(\zeta)$ levert:

$$dt' = \frac{dt}{s} = \exp(-\zeta) dt; \quad (3.2.41)$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s} = \exp(-\zeta) \mathbf{p}_i; \quad (3.2.42)$$

$$p'_\zeta = p_s = Q\dot{s} = Q \exp(\zeta) \dot{\zeta} = \exp(-\zeta) p_\zeta. \quad (3.2.43)$$

Aangevuld met $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i$ en $\zeta' = \zeta$, leidt dit tot de bewegingsvergelijkingen:

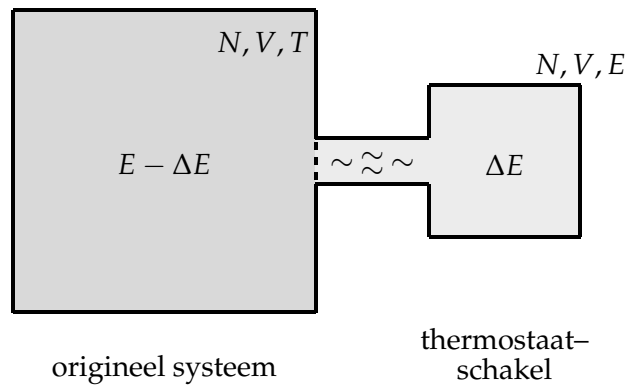
$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = \exp(\zeta) \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (3.2.44)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = \exp(\zeta) \frac{d}{dt} [\exp(-\zeta) \mathbf{p}_i] = -\frac{d\zeta}{dt} \mathbf{p}_i + \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{p'_\zeta}{Q} \mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n); \quad (3.2.45)$$

$$\frac{d\zeta'}{dt'} = \exp(\zeta) \frac{d\zeta}{dt} = \frac{p'_\zeta}{Q}; \quad (3.2.46)$$

$$\frac{dp'_\zeta}{dt'} = \exp(\zeta) \frac{d}{dt} [\exp(-\zeta) p_\zeta] = -p_\zeta \frac{d\zeta}{dt} + \frac{dp_\zeta}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} - Lk_B T. \quad (3.2.47)$$

Deze vergelijkingen zijn inderdaad identiek aan de eerder bekomen bewegingsvergelijkingen (3.2.25–3.2.27, 3.2.31), en de Hamiltoniaan uit vergelijking (3.2.36) kan gebruikt worden om deze af te leiden. Dankzij deze vorm wordt de uitbreiding van de Nosé–Hooverthermostaat tot meerdere ketens, zoals besproken in de volgende paragraaf, sterk vereenvoudigd – dit probleem is nu immers herleid tot het vinden van een passende uitdrukking van de Lagrangiaan of Hamiltoniaan voor deze uitgebreide systemen.



Figuur 3.4: Visuele voorstelling van het aanleggen van een thermostaat aan het origineel systeem (links). Het origineel systeem wordt gekenmerkt door constante N, V, T , maar een variabele energie $E - \Delta E$. De thermostaatschakel heeft als functie het toe- en afvoeren van energie ΔE zodat de gemiddelde temperatuur van het origineel systeem T is, terwijl het globale systeem een constante energie E bezit.

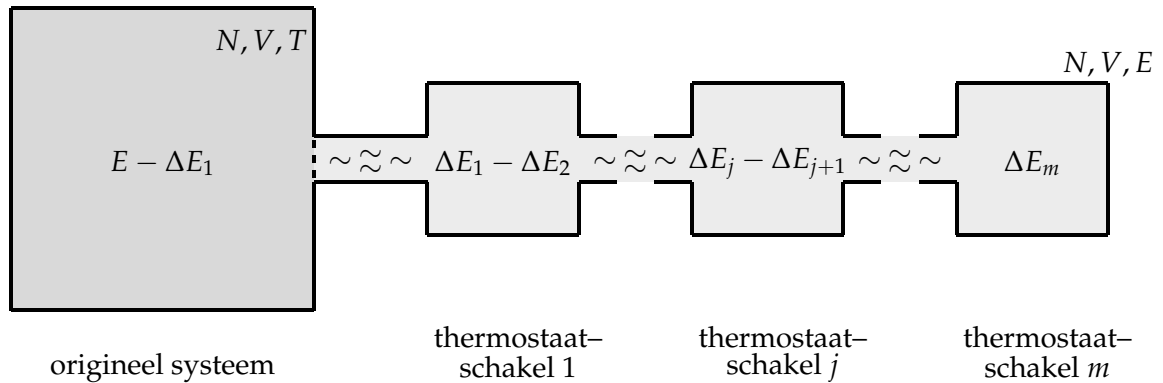
3.3 Hamiltoniaanse uitbreiding van de keten

Implementatie van de Nosé–Hooverthermostaat gebaseerd op voorgaande afleiding wijst uit dat in sommige, veelal kleine systemen niet de volledige faseruimte bemonsterd wordt [30]. Het is duidelijk dat, indien interesse getoond wordt in een observabele, een voldoende groot deel van de faseruimte moet bereikt worden tijdens het traject. Zoniet wordt het ergodisch principe geschonden, en is de uitmiddeling over het traject niet langer equivalent aan het uitmiddelen over de toegankelijke faseruimte. Dit betekent dus dat de Nosé–Hooverthermostaat voor zulke systemen niet kan gebruikt worden om eigenschappen correct te bepalen. Een uitbreiding van de voorgaande theorie voor een enkelvoudige thermostaatketen dringt zich op.

Afleiden van de bewegingsvergelijkingen voor een meervoudige thermostaatketen kan op verschillende wijzen geschieden. Deze verschillende werkwijzen kunnen het best geïllustreerd worden teruggrijpend naar Figuur 3.3. Een eerste, logische, werkwijze bestaat in het extenderen van de Nosé–Lagrangiaan uit vergelijking (3.2.3). Andere mogelijkheden bestaan uit de uitbreiding van de Nosé–Hoover–Lagrangiaan (3.2.33), of zelfs de Nosé–Hoover–bewegingsvergelijkingen geformuleerd in de reële tijd (3.2.44–3.2.47), zoals uitgevoerd door Martyna *et al.* [30]. Echter, de eerste aanpak lijkt hier het meest voor de hand liggend, en laat eveneens toe om de correctheid van de uitbreiding te testen via dezelfde methode als voor een enkelvoudige keten, namelijk via de partitiefunctie. In Hoofdstuk 3.4 zal de niet–Hamiltoniaanse uitbreiding van de enkelvoudige thermostaat via de bewegingsvergelijkingen besproken worden.

3.3.1 Nosé–ketens

Om de Nosé–Lagrangiaan (3.2.3) uit te breiden, is het nuttig de vorm van deze Lagrangiaan onder de loep te nemen. De eerste twee termen vormen de kinetische en potentiële energie van het originele systeem, waarbij de kinetische energie geschaald wordt met behulp van een thermostaatschakel. Deze schakel wordt beschreven door de coördinaat s en zijn tijdsafgeleide \dot{s} . Het effect van deze schakel op het originele systeem is het toevoegen of wegnemen van kinetische energie van het origineel systeem, om zo de temperatuur van dit origineel systeem aan te passen. Deze aanpassing gebeurt zodanig dat de gemiddelde temperatuur van het ori-



Figuur 3.5: Visuele voorstelling van het aanleggen van een thermostaatketen met lengte m aan het origineel systeem (links). Het origineel systeem wordt gekenmerkt door constante N, V, T , maar een variabele energie $E - \Delta E_1$. De thermostaatschakels hebben als functie het toe- en afvoeren van energie naar de voorliggende schakel, of het originele systeem, zodat de gemiddelde temperatuur van het origineel systeem T is, terwijl het globale systeem een constante energie E bezit.

ginele systeem gelijk is aan de opgelegde temperatuur in het NVT -ensemble. Deze dynamiek is eveneens voorgesteld in Figuur 3.4.

Extenderen van de Nosé–Lagrangiaan (3.2.3) betekent het toevoegen van extra schakels in de thermostaatketen. Deze schakels kunnen op verschillende posities toegevoegd worden – historisch gezien blijkt echter een lineaire keten het gewenste werk te verrichten, terwijl het computationeel ook de makkelijkst te implementeren keten is. Echter, doorheen de jaren zijn verschillende meer ingewikkelde koppelingen voorgesteld, die bijgevolg ook leiden tot meer gecompliceerde bewegingsvergelijkingen. De thermostaatschakels kunnen hierbij gekoppeld worden aan specifieke interne modes van het systeem, of aan één of meerdere voorgaande schakels. De lineaire Nosé–Hooverketen wordt dan een Nosé–Hoovernetwerk van thermostaatschakels, zoals beschreven door T. Morishita [31]. Dit netwerk opent de deur voor het uitgebreid ontwerp van thermostaatketens.

De tegenhanger van Figuur 3.4 voor een lineaire thermostaat met meerdere schakels is gegeven in Figuur 3.5. Uit deze figuur is meteen de functie van elke thermostaatvariabele duidelijk: deze variabele voert energie toe naar de voorgaande thermostaatschakel, en zijn eigen energie wordt bepaald door de nettostroom van en naar de vorige en volgende thermostaatschakel. De eerste thermostaatschakel controleert de energietoevoer naar het origineel systeem, terwijl de laatste thermostaatschakel enkel energie kan uitwisselen met de voorlaatste thermostaatschakel.

De constante factor L die optreedt in de Nosé–Lagrangiaan (3.2.3) werd eerder bepaald als het aantal vrijheidsgraden in het systeem waaraan de thermostaat aangelegd wordt, eventueel vermeerderd met één indien in reële tijd bemonsterd werd (zie vergelijking (3.2.13)). Aangezien elke schakel in de thermostaatketen slechts één vrijheidsgraad bezit – de variabele s , zal $L = 1$ kunnen gesteld worden voor elke volgende schakel in de keten. De kinetische energie van het originele systeem werd eveneens herschaald met een factor s^2 , zijnde de thermostaatvariabele van de schakel die de energietoevoer naar het originele systeem bepaalt. Logisch uitbreiden

levert dan volgend voorstel op voor de Lagrangiaan van de Nosé-keten met m schakels:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{NC}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, s^m, \dot{s}^m) &= \sum_{i=1}^n \frac{m_i s_1^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{Q_j s_{j+1}^2}{2} \dot{s}_j^2 + \frac{Q_m}{2} \dot{s}_m^2 \\ &\quad - L k_B T \ln s_1 - \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

Volgens de gebruikelijke methode kunnen de veralgemeende impulsen dan bepaald worden als:

$$\mathbf{p}_i = \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \mathcal{L}_{NC} = m_i s_1^2 \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.3.2)$$

en

$$p_{s,j} = \frac{\partial \mathcal{L}_{NC}}{\partial \dot{s}_j} = \begin{cases} Q_j s_{j+1}^2 \dot{s}_j, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ Q_m \dot{s}_m, & \text{voor } j = m. \end{cases} \quad (3.3.3)$$

Dit levert dan als de Hamiltoniaan voor deze Nosé-keten:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NC}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, s^m, p_s^m) &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s_1^2} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{p_{s,j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2} + \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m} \\ &\quad + L k_B T \ln s_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j. \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Opnieuw doorvoeren van de transformatie $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i / s_1$, en met de notatie van vergelijking (3.2.9), geeft dan de behouden grootheid:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}'_{NC}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n, s^m, p_s^m) &= \tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{p_{s,j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2} + \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m} \\ &\quad + L k_B T \ln s_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j. \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

In tegenstelling tot de coördinatentransformatie die de Nosé-Lagrangiaan omzet tot de Nosé-Hoover-Lagrangiaan (de grijze verticale pijl in Figuur 3.3) is deze nieuwe Lagrangiaan het gevolg van een uitbreiding. Dit betekent eveneens dat de geldigheid van deze Lagrangiaan dient geverifieerd te worden – leidt de microkanonische bemonstering volgens de bijhorende Hamiltoniaan inderdaad tot de kanonische bemonstering van het originele systeem? Deze afleiding is analoog aan diegene uitgezet in Appendix A, en vereist de invoering van de microkanonische partitiefunctie (2.0.2) met de Hamiltoniaan van de Nosé-keten. Indien er geen extra behoudswetten optreden wordt dit:

$$\begin{aligned} Q_{NC} &= \frac{1}{n! h^{N_f}} \int dp_{s,m} \dots \int dp_{s,1} \int ds_m \dots \int ds_1 \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \delta(\mathcal{H}_{NC} - E) \\ &= \frac{1}{n! h^{N_f}} \int dp_{s,m} \dots \int dp_{s,1} \int ds_m \dots \int ds_1 \int d\mathbf{p}'^n s_1^{3n} \int d\mathbf{r}^n \\ &\quad \times \delta \left(\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{p_{s,j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2} + \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m} + L k_B T \ln s_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j - E \right). \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Gebruikmakende van eigenschap (A.5) kan dit verder uitgewerkt worden. De enkelvoudige pool voor de optredende δ -distributie in s_1 wordt gevonden in s_0 , gegeven door:

$$s_0 = \exp \left[- \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{p_{s,j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2} + \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m} + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j - E}{L k_B T} \right]. \quad (3.3.7)$$

Verder is:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial s_1} \right|_{s_1=s_0} = L k_B T \exp \left[- \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{p_{s,j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2} + \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m} + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j - E}{L k_B T} \right]. \quad (3.3.8)$$

Met behulp van deze informatie wordt de partitiefunctie dan:

$$Q_{NC} = \frac{1}{L k_B T n! h^{N_f}} \int dp_{s,m} \dots \int dp_{s,1} \int ds_m \dots \int ds_2 \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \int ds_1 s_1^{3n} \quad (3.3.9)$$

$$\times \exp \left[- \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \frac{p_{s,j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2} + \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m} + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s_j - E}{L k_B T} \right] \delta(s_1 - s_0)$$

Na integratie over s_1 en de transformatie $p'_{s,j} = p_{s,j}/s_{j+1}$ voor $j = 1, \dots, m-1$ wordt dit, met s_0 gedefinieerd in vergelijking (3.3.7):

$$Q_{NC} = \frac{1}{L k_B T n! h^{N_f}} \exp \left[\frac{3n+1}{L} \frac{E}{k_B T} \right] \int dp_{s,m} \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \frac{p_{s,m}^2}{2Q_m k_B T} \right]$$

$$\times \int dp'_{s,m-1} \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \frac{p_{s,m-1}^2}{2Q_{m-1} k_B T} \right] \dots \int dp'_{s,1} \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \frac{p_{s,1}^2}{2Q_1 k_B T} \right]$$

$$\times \int ds_m s_m \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \ln s_m \right] \dots \int ds_2 s_2 \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \ln s_2 \right]$$

$$\times \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{k_B T} \right]$$

$$= \frac{C}{n! h^{N_f}} \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \exp \left[- \frac{3n+1}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{k_B T} \right] \quad (3.3.10)$$

Deze laatste vergelijking, die bekomen wordt na het uitvoeren van alle integraties behalve diegene over \mathbf{p}' en \mathbf{r} , is identiek aan de eerder bekomen partitiefunctie uit vergelijking (A.10), die opgebouwd werd in de Nosé-formulatie. Dezelfde conclusies kunnen dus gemaakt worden betreffende de gemiddelde waarde van observabelen in dit ensemble. Dit betekent dus dat de Hamiltoniaan van de Nosé-keten, gegeven in vergelijking (3.3.4), bemonsterd volgens het microkanonisch ensemble, aanleiding geeft tot de correcte bemonstering van de originele Hamiltoniaan $\tilde{\mathcal{H}}_0$ volgens het NVT -ensemble, mits de correcte waarde voor de parameter L in acht genomen wordt:

$$L = \begin{cases} N_f + 1, & \text{indien bemonsterd met constante reële tijdstap } \Delta t'; \\ N_f, & \text{indien bemonsterd met constante virtuele tijdstap } \Delta t. \end{cases} \quad (3.3.11)$$

Deze Hamiltoniaan levert als bewegingsvergelijkingen in de virtuele tijd:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H}_{NC} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s_1^2}; \quad (3.3.12)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}_{NC} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}^n); \quad (3.3.13)$$

$$\frac{ds_j}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{NC}}{\partial p_{s,j}} = \begin{cases} \frac{p_{s,j}}{Q_j s_{j+1}^2}, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ \frac{p_{s,m}}{Q_m}, & \text{voor } j = m; \end{cases} \quad (3.3.14)$$

$$\frac{dp_{s,j}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{NC}}{\partial s_j} = \begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i s_1^3} - \frac{Lk_B T}{s_1}, & \text{voor } j = 1; \\ \frac{p_{s,j-1}^2}{Q_{j-1} s_j^3} - \frac{k_B T}{s_j}, & \text{voor } 1 < j \leq m. \end{cases} \quad (3.3.15)$$

Net zoals in de enkelvoudige formulering kan ook hier overgegaan worden naar de formulering in reële tijd, via de transformatie:

$$dt' = \frac{dt}{s_1}, \quad \mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s_1} \quad (3.3.16)$$

$$s'_j = s_j, \quad p'_{s,j} = \begin{cases} \frac{p_{s,j}}{s_{j+1}'}, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ p_{s,m}, & \text{voor } j = m. \end{cases} \quad (3.3.17)$$

De bijhorende behouden grootheid wordt dan gegeven door:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{NC}(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, s'^m, p'^m_s) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) + \sum_{j=1}^m \frac{p_{s,j}'^2}{2Q_j} + Lk_B T \ln s'_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \ln s'_j. \quad (3.3.18)$$

Toepassen van deze transformatie op de bewegingsvergelijkingen (3.3.12–3.3.15) levert de formulering in reële tijd:

$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = s_1 \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s_1} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (3.3.19)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = s_1 \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} - \frac{1}{s_1} \frac{ds_1}{dt} \mathbf{p}_i = -\nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) - \frac{p'_{s,1}}{Q_1 s_2'} \mathbf{p}'_i; \quad (3.3.20)$$

$$\frac{1}{s_1'} \frac{ds'_j}{dt'} = \frac{ds_j}{dt} = \begin{cases} \frac{p'_{s,j}}{s_{j+1}' Q_j}, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ \frac{p'_{s,m}}{Q_m}, & \text{voor } j = m. \end{cases} \quad (3.3.21)$$

Het is duidelijk dat de bewegingsvergelijking voor $p'_{s,j}$ heel wat ingewikkelder wordt dan in het geval van slechts één schakel. Vanwege deze gecompliceerde uitdrukkingen is de implementatie van de reële bewegingsvergelijkingen in de formulering van Nosé-ketens een ingewikkeld werk. Het is dan ook raadzaam om meteen over te gaan op de Nosé-Hooverketens. Met het oog op de enkelvoudige thermostaten van voorgaande paragraaf, wordt immers een eenvoudig te implementeren vorm van de bewegingsvergelijkingen verwacht.

3.3.2 Nosé–Hooverketens

Om, net zoals in het geval van een enkelvoudige thermostaatketen, de bewegingsvergelijkingen voor een meervoudige thermostaatketen (3.3.12–3.3.15) te ontkoppelen, worden de volgende transformaties doorgevoerd – naar analogie met vergelijking (3.2.30):

$$\zeta_j = \ln s_j \Rightarrow \dot{\zeta}_j = \frac{\dot{s}_j}{s_j}. \quad (3.3.22)$$

Toepassen van deze transformatie op de Lagrangiaan van de Nosé–keten, vergelijking (3.3.1), levert dan de Lagrangiaan van de Nosé–Hooverketen met m schakels:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{NHC}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, \zeta^m, \dot{\zeta}^m) &= \exp(2\zeta_1) \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \exp(2(\zeta_j + \zeta_{j+1})) \frac{Q_j \dot{\zeta}_j^2}{2} \\ &+ \exp(2\zeta_m) \frac{Q_m \dot{\zeta}_m^2}{2} - Lk_B T \zeta_1 - \sum_{j=2}^m k_B T \zeta_j. \end{aligned} \quad (3.3.23)$$

De veralgemeende impulsen horende bij deze Lagrangiaan worden:

$$\mathbf{p}_i = \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \mathcal{L}_{NHC} = \exp(2\zeta_1) m_i \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.3.24)$$

en

$$p_{\zeta_j} = \frac{\partial \mathcal{L}_{NHC}}{\partial \dot{\zeta}_j} = \begin{cases} \exp(2(\zeta_j + \zeta_{j+1})) Q_j \dot{\zeta}_j, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ \exp(2\zeta_m) Q_m \dot{\zeta}_m, & \text{voor } j = m. \end{cases} \quad (3.3.25)$$

Uit deze Lagrangiaan, en met de definitie van de veralgemeende impulsen, kan dan de bijhorende Hamiltoniaan van de Nosé–Hooverketen opgesteld worden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NHC}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, \zeta^m, p_{\zeta}^m) &= \exp(-2\zeta_1) \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \sum_{j=1}^{m-1} \exp(-2(\zeta_j + \zeta_{j+1})) \frac{p_{\zeta_j}^2}{2Q_j} \\ &+ \exp(-2\zeta_m) \frac{p_{\zeta_m}^2}{2Q_m} + Lk_B T \zeta_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \zeta_j. \end{aligned} \quad (3.3.26)$$

De bewegingsvergelijkingen horende bij deze Hamiltoniaan worden in de virtuele formulering:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H}_{NHC} = \exp(-2\zeta_1) \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}; \quad (3.3.27)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H}_{NHC} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}^n); \quad (3.3.28)$$

$$\frac{d\zeta_j}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{NHC}}{\partial p_{\zeta_j}} = \begin{cases} \exp(-2(\zeta_j + \zeta_{j+1})) \frac{p_{\zeta_j}}{Q_j}, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ \exp(-2\zeta_m) \frac{p_{\zeta_m}}{Q_m}, & \text{voor } j = m; \end{cases} \quad (3.3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{\xi_j}}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{NHC}}{\partial \xi_j} \\ &= \begin{cases} \exp(-2\xi_1) \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} + \exp(-2(\xi_1 + \xi_2)) \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1} - Lk_B T, & j = 1; \\ \exp(-2(\xi_{j-1} + \xi_j)) \frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} + \exp(-2(\xi_j + \xi_{j+1})) \frac{p_{\xi_j}^2}{Q_j} - k_B T, & 1 < j < m; \\ \exp(-2(\xi_{m-1} + \xi_m)) \frac{p_{\xi_{m-1}}^2}{Q_{m-1}} + \exp(-2\xi_m) \frac{p_{\xi_m}^2}{Q_m} - k_B T, & j = m. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.3.30)$$

Voert men nu de volgende transformaties door:

$$dt' = \exp(-\xi_1) dt, \quad r'_i = r_i, \quad p'_i = \exp(-\xi_1) p_i; \quad (3.3.31)$$

$$\xi'_j = \xi_j, \quad p'_{\xi_j} = \begin{cases} \exp(-\xi_j - \xi_{j+1}) p_{\xi_j}, & 1 \leq j < m; \\ \exp(-\xi_m) p_{\xi_m}, & j = m, \end{cases} \quad (3.3.32)$$

dan wordt de behouden grootheid voor deze transformatie teruggevonden. Deze behouden grootheid is opnieuw geen Hamiltoniaan, en wordt gegeven door:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{NHC}(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \xi'^m, p'_{\xi}{}^m) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) + \sum_{j=1}^m \frac{p_{\xi_j}^{\prime 2}}{2Q_j} + Lk_B T \xi'_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \xi'_j \quad (3.3.33)$$

De bewegingsvergelijkingen (3.3.27–3.3.30) onder deze transformatie leveren dan in reële tijd:

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \exp(\xi_1) \frac{dr_i}{dt} = \exp(-\xi_1) \frac{p_i}{m_i} = \frac{p'_i}{m_i}; \quad (3.3.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp'_i}{dt'} &= \exp(\xi_1) \frac{d}{dt} [\exp(-\xi_1) p_i] \\ &= -\frac{d\xi_1}{dt} p_i + \frac{dp_i}{dt} \\ &= -\exp(-2\xi_1 - 2\xi_2) \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_i - \nabla_{r_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) \\ &= -\exp(-\xi'_2) \frac{p'_{\xi_1}}{Q_1} p'_i - \nabla_{r'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n); \end{aligned} \quad (3.3.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi'_j}{dt'} &= \exp(\xi_1) \frac{d\xi_j}{dt} \\ &= \begin{cases} \exp(\xi_1 - 2\xi_j - 2\xi_{j+1}) \frac{p_{\xi_j}}{Q_j}, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ \exp(\xi_1 - 2\xi_m) \frac{p_{\xi_m}}{Q_m}, & \text{voor } j = m \end{cases} \\ &= \begin{cases} \exp(\xi'_1 - \xi'_j - \xi'_{j+1}) \frac{p'_{\xi_j}}{Q_j}, & \text{voor } 1 \leq j < m; \\ \exp(\xi'_1 - \xi'_m) \frac{p'_{\xi_m}}{Q_m}, & \text{voor } j = m. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.3.36)$$

De bewegingsvergelijkingen voor de veralgemeende thermostaatimpulsen p'_{ξ} dienen opgedeeld te worden naargelang hun positie in de keten. De bewegingsvergelijkingen voor de

eerste, de voorlaatste en de laatste schakel verschillen immers van de bewegingsvergelijkingen van de overige schakels:

$$\begin{aligned}
\frac{dp'_{\xi,1}}{dt'} &= \exp(\xi_1) \frac{d}{dt} [\exp(-\xi_1 - \xi_2) p_{\xi,1}] \\
&= \exp(-\xi_2) \left[-\frac{d\xi_1}{dt} p_{\xi,1} - \frac{d\xi_2}{dt} p_{\xi,1} + \frac{dp_{\xi,1}}{dt} \right] \\
&= \exp(-\xi_2) \left[-\exp(-2\xi_1 - 2\xi_2) \frac{p_{\xi,1}^2}{Q_1} - \exp(-2\xi_2 - 2\xi_3) \frac{p_{\xi,1} p_{\xi,2}}{Q_2} \right. \\
&\quad \left. + \exp(-2\xi_1) \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} + \exp(-2\xi_1 - 2\xi_2) \frac{p_{\xi,1}^2}{Q_1} - Lk_B T \right] \\
&= \exp(-\xi'_2) \left[\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{m_i} - Lk_B T \right] - \exp(\xi'_1 - \xi'_2 - \xi'_3) \frac{p'_{\xi,1} p'_{\xi,2}}{Q_2}. \tag{3.3.37}
\end{aligned}$$

Voor $1 < j < m - 1$ vindt men:

$$\begin{aligned}
\frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} &= \exp(\xi_1) \frac{d}{dt} [\exp(-\xi_j - \xi_{j+1}) p_{\xi,j}] \\
&= \exp(\xi_1 - \xi_j - \xi_{j+1}) \left[-\frac{d\xi_j}{dt} p_{\xi,j} - \frac{d\xi_{j+1}}{dt} p_{\xi,j} + \frac{dp_{\xi,j}}{dt} \right] \\
&= \exp(\xi_1 - \xi_j - \xi_{j+1}) \left[-\exp(-2\xi_j - 2\xi_{j+1}) \frac{p_{\xi,j}^2}{Q_j} \right. \\
&\quad \left. - \exp(-2\xi_{j+1} - 2\xi_{j+2}) \frac{p_{\xi,j} p_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}} + \exp(-2\xi_{j-1} - 2\xi_j) \frac{p_{\xi,j-1}^2}{Q_{j-1}} \right. \\
&\quad \left. + \exp(-2\xi_j - 2\xi_{j+1}) \frac{p_{\xi,j}^2}{Q_j} - k_B T \right] \\
&= \exp(\xi'_1 - \xi'_j - \xi'_{j+1}) \left[\frac{p_{\xi,j-1}'^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \exp(\xi'_1 - \xi'_{j+1} - \xi'_{j+2}) \frac{p'_{\xi,j} p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}}. \tag{3.3.38}
\end{aligned}$$

De voorlaatste schakel wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}
\frac{dp'_{\xi,m-1}}{dt'} &= \exp(\xi_1) \frac{d}{dt} [\exp(-\xi_{m-1} - \xi_m) p_{\xi,m-1}] \\
&= \exp(\xi_1 - \xi_{m-1} - \xi_m) \left[-\frac{d\xi_{m-1}}{dt} p_{\xi,m-1} - \frac{d\xi_m}{dt} p_{\xi,m-1} + \frac{dp_{\xi,m-1}}{dt} \right] \\
&= \exp(\xi_1 - \xi_{m-1} - \xi_m) \left[-\exp(-2\xi_{m-1} - 2\xi_m) \frac{p_{\xi,m-1}^2}{Q_j} \right. \\
&\quad \left. - \exp(-2\xi_m) \frac{p_{\xi,m-1} p_{\xi,m}}{Q_m} + \exp(-2\xi_{m-2} - 2\xi_{m-1}) \frac{p_{\xi,m-2}^2}{Q_{m-2}} \right. \\
&\quad \left. + \exp(-2\xi_{m-1} - 2\xi_m) \frac{p_{\xi,m-1}^2}{Q_{m-1}} - k_B T \right] \\
&= \exp(\xi'_1 - \xi'_{m-1} - \xi'_m) \left[\frac{p_{\xi,m-2}'^2}{Q_{m-2}} - k_B T \right] - \exp(\xi'_1 - \xi'_m) \frac{p'_{\xi,m-1} p'_{\xi,m}}{Q_m}. \tag{3.3.40}
\end{aligned}$$

Deze voorlaatste schakel kan eveneens bekomen worden door in de algemene formule voor intermediaire schakels de afwezige thermostaatcoördinaat ζ'_{m+1} nul te stellen. Voor de laatste impuls vindt men ten slotte:

$$\begin{aligned}
\frac{dp'_{\zeta,m}}{dt'} &= \exp(\zeta_1) \frac{d}{dt} [\exp(-\zeta_m) p_{\zeta,m}] \\
&= \exp(\zeta_1 - \zeta_m) \left[-\frac{d\zeta_m}{dt} p_{\zeta,m} + \frac{dp_{\zeta,m}}{dt} \right] \\
&= \exp(\zeta_1 - \zeta_m) \left[-\exp(-2\zeta_m) \frac{p_{\zeta,m}^2}{Q_m} \right. \\
&\quad \left. + \exp(-2\zeta_{m-1} - 2\zeta_m) \frac{p_{\zeta,m-1}^2}{Q_{m-1}} + \exp(-2\zeta_m) \frac{p_{\zeta,m}^2}{Q_m} - k_B T \right] \\
&= \exp(\zeta'_1 - \zeta'_m) \left[\frac{p_{\zeta,m-1}^2}{Q_{m-1}} - k_B T \right], \tag{3.3.41}
\end{aligned}$$

hetgeen opnieuw kan bekomen worden door ζ'_{m+1} , ζ'_{m+2} en $p'_{\zeta,m+1}$ nul te stellen. In deze bewegingsvergelijkingen komt duidelijk naar voor dat de propagatie van de impuls van de thermostaatschakel j enkel afhangt van de impuls van de voorgaande schakel, en de koppeling tussen de impulsen van de huidige en volgende thermostaatschakel, indien deze aanwezig is.

De sterkte van de Nosé–Hooverformulering was de ontkoppeling van de bewegingsvergelijkingen (3.2.44–3.2.47): de tijdsevolutie van r' , p' en p'_{ζ} zijn voor de enkelvoudige keten niet langer afhankelijk van ζ' . In de hier gevonden bewegingsvergelijkingen (3.3.34–3.3.41) is dit duidelijk niet het geval, wegens het optreden van de exponentiële schaalfactoren. Deze kunnen echter weggewerkt worden indien onderstaande aannames zouden vervuld zijn:

- (i) De tijdsschaal voor de oneven schakels is nagenoeg gelijk, net zoals de tijdsschaal van de even schakels, zodanig dat de bijhorende thermostaatvariabelen ζ_j nagenoeg gelijk zijn;
- (ii) De tijdsschaal voor de oneven schakels is aanzienlijk sneller dan de tijdsschaal voor de even schakels, zodanig dat $\zeta_{2j+1} \gg \zeta_{2j}$;
- (iii) Het totaal aantal schakels is oneven.

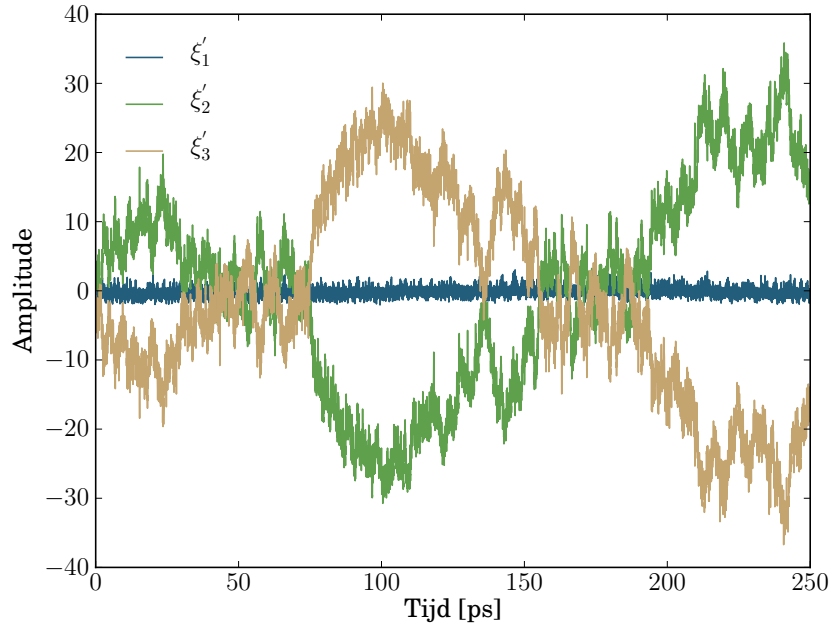
In het geval dat deze aannames inderdaad gelden, hervormen de bewegingsvergelijkingen zich tot de bewegingsvergelijkingen opgesteld door Martyna *et al.* [30] volgens de niet–Hamiltoniaanse uitbreiding van de thermostaatketen (zie Hoofdstuk 3.4):

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \frac{p'_i}{m_i}; \tag{3.3.42}$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{p'_{\zeta,1}}{Q_1} p'_i - \nabla_{r'_i} \mathcal{V}(r'^n); \tag{3.3.43}$$

$$\frac{d\zeta'_j}{dt'} = \frac{p'_{\zeta,j}}{Q_j}; \tag{3.3.44}$$

$$\frac{dp'_{\zeta,1}}{dt'} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right] - \frac{p'_{\zeta,2}}{Q_2} p'_{\zeta,1}; \tag{3.3.45}$$



Figuur 3.6: Variatie van de grootte van de drie thermostaatvariabelen ξ'_j doorheen een NVT-simulatie (bewegingsvergelijkingen (3.3.42–3.3.47)) met een tijdsstap van 0.5 fs en een tijdsconstante van 100 fs, voor een geïsoleerde watermolecule op een temperatuur van 300 K.

$$\frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} = \left[\frac{p'^2_{\xi,j-1}}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}} p'_{\xi,j} \quad \text{voor } 1 < j < m; \quad (3.3.46)$$

en

$$\frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} = \frac{p'^2_{\xi,m-1}}{Q_{m-1}} - k_B T. \quad (3.3.47)$$

In deze bewegingvergelijkingen is de ont koppeling voor de tijdsevolutie van r' , p' en p'_ξ inderdaad weer compleet, en onafhankelijk van ζ' . Echter, implementatie van de bewegingsvergelijkingen (3.3.42–3.3.47) toont aan dat gedurende de simulatie aannames (i)–(ii) niet teruggevonden worden, zoals te zien in Figuur 3.6. Deze figuur werd gegenereerd bij een NVT-simulatie van een geïsoleerde watermolecule, met een Nosé–Hooverthermostaatketen van drie schakels, en toont duidelijk aan dat niet voldaan is aan eis (ii) dat $\zeta'_3 \gg \zeta'_2$. Opmerkelijk is wel dat de variabelen ζ'_2 en ζ'_3 een nagenoeg gespiegeld gedrag vertonen, hoewel zij niet exact elkaars tegengestelde zijn. Een verklaring voor dit gedrag werd niet gevonden.

Dit betekent echter niet dat de vergelijkingen (3.3.34–3.3.41) incorrect zouden zijn. Via de partitiefunctie werd immers bewezen dat ook deze bewegingsvergelijkingen aanleiding geven tot de correcte implementatie van de Nosé–Hooverketen. Echter, aangezien de optredende variabelen in deze vergelijkingen nog gekoppeld zijn, wordt de Trotterexpansie bemoeilijkt.

Een eerste oplossing zou zijn om zich te beroepen op een andere coördinatentransformatie dan deze voorgesteld in vergelijkingen (3.3.31–3.3.32), zodanig dat de bewegingsvergelijkingen wel ont koppeld worden. Het bestaan van deze coördinatentransformatie is echter niet

verzekerd. Een tweede optie is de afleiding te starten van de gewenste bewegingsvergelijkingen (geïnspireerd door vergelijkingen (3.3.34–3.3.41)), en via een niet-Hamiltoniaanse bewijs na te gaan of deze bewegingsvergelijkingen inderdaad overeenstemmen met het aanleggen van een thermostaatketen. Dat is het onderwerp van de volgende paragraaf.

3.4 Niet-Hamiltoniaanse uitbreiding van de keten

In voorgaande paragraaf werd de enkelvoudige thermostaat uitgebreid tot een thermostaatketen via het toevoegen van extra termen aan de Lagrangiaan en Hamiltoniaan. Deze aanpak leidde echter niet tot de gehoopte ontkoppelde bewegingsvergelijkingen. Een nieuwe werkwijze dringt zich op, die gebaseerd is op een uitbreiding van de bewegingsvergelijkingen zelf. Aangezien echter het bestaan van een Hamiltoniaan bij deze bewegingsvergelijkingen niet verzekerd is, kan ook het bewijs van de correctheid van het bemonsterd ensemble via de partitiefunctie zoals toegepast in de vorige paragrafen en in Appendix A niet meer aangewend worden.

In de tweede paragraaf van deze sectie wordt daarom een alternatief bewijs opgebouwd, gebaseerd op het werk van Melchionna *et al.* [32] en Jellinek *et al.* [33], dat eveneens verzekert dat de bekomen bewegingsvergelijkingen inderdaad horen bij het gekozen ensemble. In de daaropvolgende paragraaf wordt dit toegepast op de voorgestelde bewegingsvergelijkingen (3.3.42–3.3.47). Gestart wordt echter met een overzicht van de gebruikelijke tijdsafgeleiden, en een uitbreiding opdat het behoud van waarschijnlijkheid in de faseruimte eenvoudig zou kunnen uitgedrukt worden.

3.4.1 Overzicht van de verschillende tijdsafgeleiden

Vooraleer over te gaan naar de eigenlijke voldoende voorwaarde opdat de bewegingsvergelijkingen het systeem volgens een bepaald ensemble zouden beschrijven, worden hier kort de verschillende tijdsafgeleiden uitgeklaard aan de hand van de wet van behoud van massa. Deze uitdrukking zal dan meteen toelaten een wet van behoud van waarschijnlijkheid te formuleren, die de voldoende voorwaarde op de bewegingsvergelijkingen genereert.

Beschouw hiertoe een rechtshandig Cartesiaans assenstelsel $\{e_x, e_y, e_z\}$ in (een deelruimte van) de driedimensionale ruimte \mathbb{R}^3 . Zij verder

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_x + v(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_y + w(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_z \quad (3.4.1)$$

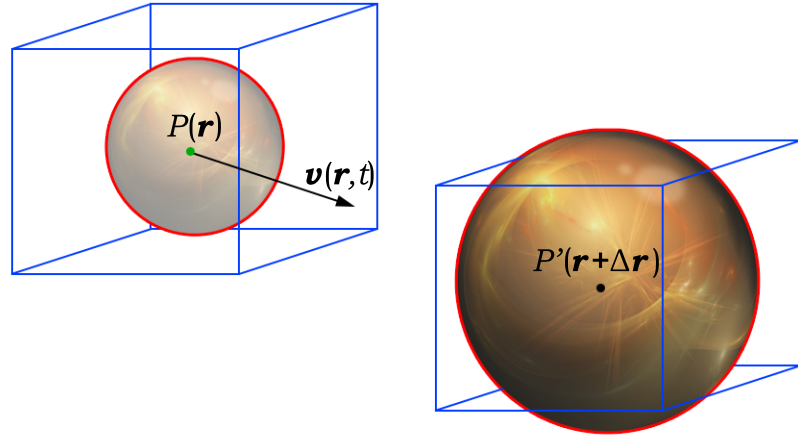
het veld der snelheidsvectoren, eveneens gedefinieerd op diezelfde deelruimte.

Beschouw nu een scalaire grootheid $\rho(\mathbf{r}, t)$, die zowel expliciet van de positie als de tijd kan afhangen. Indien men geïnteresseerd zou zijn in hoe deze grootheid zich gedraagt als functie van de tijd in een zeker punt, dient men de partiële tijdsafgeleide te evalueren in dit punt:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho(\mathbf{r}, t + \Delta t) - \rho(\mathbf{r}, t)}{\Delta t}. \quad (3.4.2)$$

Deze partiële afgeleide bepaalt dus enkel de lokale verandering van een grootheid, onafhankelijk van het snelheidsveld in de beschouwde ruimte. Dit stemt overeen met het beschouwen van de tijdsevolutie in het groene punt in Figuur 3.7.

Vaak is men echter niet zozeer geïnteresseerd in hoe de grootheid evolueert in een zeker punt, maar wel de verandering van deze grootheid langsheen het traject van een zeker volume $d\mathbf{r}$



Figuur 3.7: Indicatie van de drie tijdsafgeleiden besproken in de tekst. De partiële tijdsafgeleide ∂t stemt overeen met de lokale verandering (groen), de totale tijdsafgeleide dt met de verandering in een meebewegend volume (blauw), en de tijdsafgeleide $\bar{D}t$ met de verandering in een meebewegende massa (rood).

rond het punt $P(\mathbf{r})$ – in Figuur 3.7 in het blauw aangeduid. Als dit volume zich op een tijdstip t in het punt $P(\mathbf{r})$ bevindt, dan zal het na een infinitesimale tijd Δt bewogen hebben over

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \Delta t, \quad (3.4.3)$$

en zich in het punt $P'(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r})$ bevinden.

Indien men dus wenst te weten hoe de grootheid ρ verandert langsheen dit traject, dient men rekening te houden dat het volume, dat eerst gecentreerd was in $P(\mathbf{r})$, zich nu in $P(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r})$ bevindt. Dit leidt dan tot de definitie van de totale tijdsafgeleide – in de continuümdynamica ook de substantiële of materiaalafgeleide genoemd [34]:

$$\frac{d\rho(\mathbf{r}, t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho(\mathbf{r} + \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \Delta t, t + \Delta t) - \rho(\mathbf{r}, t)}{\Delta t}. \quad (3.4.4)$$

Toepassen van de kettingregel op de uitdrukking hierboven toont meteen aan dat deze totale afgeleide gerelateerd is aan de partiële afgeleide en het vectorveld der snelheden:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho. \quad (3.4.5)$$

De continuïteitsvergelijking voor massa – zoals eerst gestipuleerd door Lavoisier – luidt met behulp van deze totale afgeleide [35]:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (3.4.6)$$

De eerste term in deze behoudswet is de gekende tijdsafgeleide, waarbij de tijdsevolutie beschouwd wordt van een volume-element dat langsheen het traject van een deeltje beweegt. De tweede term is verbonden met de samendrukbaarheid van het medium: het beschrijft de nettostroom doorheen het randoppervlak van het beschouwd volume. Beschouw immers een zeker volume V , dan geldt er dankzij de wet van Gauss:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{v} d\mathbf{r} = \oint_{\partial V} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_S dS, \quad (3.4.7)$$

waarbij n_S de uitwaartse normaal op het oppervlakte-element dS voorstelt, en ∂V de rand van het volume V is. Dit betekent dus dat $v \cdot n_S$ de component van de snelheid is die uitwaarts gericht is op de rand van het volume, en bijgevolg dat $\rho \nabla \cdot v$ de hoeveelheid massa voorstelt die ontsnapt uit het beschouwd volume-element. In het geval dat het medium niet samendrukbaar is – en er dus geen massa doorheen de randen van het beschouwd volume-element kan bewegen – herleidt de continuïteitswet (3.4.6) zich tot de behoudswet voor massa:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (3.4.8)$$

Door het uitschrijven van de totale tijdsafgeleide in de algemene vergelijking (3.4.6), krijgt de continuïteitswet voor de massa zijn vertrouwde vorm:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot v = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0. \quad (3.4.9)$$

Voor verder gebruik wordt hier een derde tijdsafgeleide \bar{D} gedefinieerd via zijn inwerkingen op een scalaire functie ρ :

$$\frac{\bar{D}\rho(\mathbf{r}, t)}{\bar{D}t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot v = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v). \quad (3.4.10)$$

De continuïteitswet voor massa wordt dan getransformeerd tot zijn meest eenvoudige vorm:

$$\frac{\bar{D}\rho}{\bar{D}t} = 0. \quad (3.4.11)$$

Uit deze behoudswet volgt meteen ook de fysische betekenis van deze afgeleide: daar waar de totale afgeleide d de tijdsevolutie weergeeft langsheen het traject van een volume-element, definieert \bar{D} de tijdsevolutie langsheen het traject van een massa-element. Het uitzetten of inkrimpen van dit massa-element reflecteert dan het enige verschil tussen beide tijdsafgeleiden. De tijdsafgeleide \bar{D} beschouwt dus de verandering in het rode volume van Figuur 3.7, waarvan de vorm en grootte bepaald zijn door de uitzetting van het beschouwde massa-element.

3.4.2 Voldoende voorwaarde voor bewegingsvergelijkingen

Deze nieuw geïntroduceerde tijdsafgeleide kan nu heel handig aangewend worden voor het uitdrukken van het behoud van waarschijnlijkheid. Zij daarvoor $\boldsymbol{\eta} = (q^{N_f}, p^{N_f})$ de $2N_f$ -dimensionale vector die de veralgemeende coördinaten q_i en de veralgemeende impulsen p_i bevat. Zij bovendien $f(\boldsymbol{\eta}, t)$ de waarschijnlijkheidsdistributie, waarbij $f(\boldsymbol{\eta}, t)d\boldsymbol{\eta}$ de kans uitdrukt dat een deeltje zich op een tijdstip t in een volume $d\boldsymbol{\eta}$ rond $\boldsymbol{\eta}$ in de faseruimte bevindt.

Aangezien de beschouwde molecule zich ergens in de toegankelijke faseruimte dient te bevinden, dient de tijdsafgeleide \bar{D} van deze distributie dus nul te zijn: indien deze afgeleide verschilt van nul, zou dit erop wijzen dat een deeltje plots meer kans heeft om zich op het gegeven deterministisch traject te bevinden (positieve tijdsafgeleide), of net minder kans (negatieve tijdsafgeleide). Beide zijn in tegenspraak met de fundamentele onderstelling dat er geen creatie of annihilatie van waarschijnlijkheid kan optreden. Samen met de normalisatie van deze distributie vormt dit de voldoende voorwaarde opdat f een distributie zou zijn:

$$\frac{\bar{D}f(\boldsymbol{\eta}, t)}{\bar{D}t} = 0 \text{ en } \int_{\Gamma} f(\boldsymbol{\eta}, t)d\boldsymbol{\Gamma} = 1, \forall t, \quad (3.4.12)$$

waarbij Γ de volledige faseruimte voorstelt.

De hierboven optredende tijdsafgeleide kan nu verder uitgewerkt worden. Immers, met invoering van de Liouville-operator uit vergelijking (2.2.32), gegeven door

$$i\hat{L} = \sum_{j=1}^{N_f} \dot{q}_j \frac{\partial}{\partial q_j} + \sum_{j=1}^{N_f} \dot{p}_j \frac{\partial}{\partial p_j} \equiv \dot{q} \frac{\partial}{\partial q} + \dot{p} \frac{\partial}{\partial p} = \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta}, \quad (3.4.13)$$

wordt het behoud van waarschijnlijkheid herschreven tot:

$$\frac{\overline{D}f}{\overline{D}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\eta} \cdot (f\dot{\eta}) = \frac{\partial f}{\partial t} + f\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} + \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} f = \frac{\partial f}{\partial t} + f\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} + i\hat{L}f = 0. \quad (3.4.14)$$

Bemerk de gelijkheid tussen deze uitdrukking en de continuïteitswet voor de massa, uitgedrukt in vergelijking (3.4.10). In het geval dat de bewegingsvergelijkingen afgeleid zijn via het Hamiltonformalisme, kunnen deze vergelijkingen in de matrixnotatie (2.2.17) geschreven worden:

$$\dot{\eta} = \omega \nabla_{\eta} \mathcal{H} \quad \text{met } \omega = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{bmatrix}. \quad (3.4.15)$$

In dit geval geldt er:

$$\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = \nabla_{\eta} \cdot \omega \nabla_{\eta} \mathcal{H} = \begin{bmatrix} \nabla_{q^{N_f}} & \nabla_{p^{N_f}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla_{p^{N_f}} \\ -\nabla_{q^{N_f}} \end{bmatrix} \mathcal{H} = \hat{\omega} \mathcal{H} = 0. \quad (3.4.16)$$

In het geval dat de bewegingsvergelijkingen afgeleid zijn van een Hamiltoniaan, herschrijft het behoud van waarschijnlijkheid zich dus tot:

$$\frac{\overline{D}f}{\overline{D}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + i\hat{L}f = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = -i\hat{L}f. \quad (3.4.17)$$

Deze voldoende voorwaarde kon in de voorgaande paragrafen dus eveneens gebruikt worden om de correctheid van de voorgestelde Hamiltoniaan te testen. Aangezien in dat geval de distributiefunctie gegeven wordt door

$$f(q^{N_f}, p^{N_f}) \propto \exp\left(-\beta \mathcal{H}(q^{N_f}, p^{N_f})\right) \quad \text{met } \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.4.18)$$

en de actie van de Liouville-operator met behulp van de haakjes van Poisson kan uitgedrukt worden als

$$\hat{L} = \{\cdot, \mathcal{H}\}, \quad (3.4.19)$$

vindt men eenvoudig

$$-i\hat{L}f = -i\{f, \mathcal{H}\} \propto -i\{\exp(-\beta \mathcal{H}), \mathcal{H}\} = 0, \quad (3.4.20)$$

en dit vermits de Hamiltoniaan commuteert met elke functie van zichzelf. Aangezien verder f niet expliciet van de tijd afhangt, is dus aangetoond dat voor het geval dat de bewegingsvergelijkingen afgeleid zijn van een Hamiltoniaan, voldaan is aan het behoud van waarschijnlijkheid uit vergelijking (3.4.17):

$$\frac{\overline{D}f}{\overline{D}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + i\hat{L}f = 0. \quad (3.4.21)$$

In de huidige situatie is er echter meer interesse voor het geval dat er geen gekende Hamiltoniaan voor handen is. Het behoud van waarschijnlijkheid blijft dan gegeven door vergelijking (3.4.14), die zich nog herschrijft tot:

$$\frac{\overline{D}f}{\overline{D}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + i\hat{L}f + f\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = \frac{df}{dt} + f\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = 0 \Leftrightarrow \frac{df}{dt} = -f\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta}. \quad (3.4.22)$$

Het rechterlid van deze uitdrukking hangt sterk samen met de Jacobiaan J die optreedt bij de tijdspropagatie van het systeem doorheen de faseruimte van het punt η_0 (op tijdstip 0) naar η_t (op tijdstip t) [36] en gedefinieerd wordt als

$$J(\eta_t; \eta_0) = \frac{\partial \eta_t}{\partial \eta_0}. \quad (3.4.23)$$

Deze Jacobiaan is eveneens de determinant van de Jacobi-matrix \mathbf{M} die reeds vroeger in vergelijking (2.2.19) ingevoerd werd, en kan fysisch geïnterpreteerd worden als de factor waarmee het volume dat het systeem inneemt in de faseruimte schaal:

$$d\eta_t = J(\eta_t; \eta_0)d\eta_0. \quad (3.4.24)$$

Indien nu de totale tijdsafgeleide van de Jacobiaan beschouwd wordt, bekomt men na enig niet-triviaal rekenwerk [37]:

$$\frac{dJ(\eta_t; \eta_0)}{dt} = J(\eta_t; \eta_0)\nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = J(\eta_t; \eta_0)\kappa(\eta_t, t), \quad (3.4.25)$$

waarbij de samendrukbaarheid van de faseruimte gedefinieerd wordt als het eerder gevonden rechterlid:

$$\kappa(\eta_t, t) = \nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta}. \quad (3.4.26)$$

Deze samendrukbaarheid verdwijnt dus voor een Hamiltoniaans systeem, zoals aangetoond in vergelijking (3.4.16).

Zij $\dot{\eta}(\eta)$ een set bewegingsvergelijkingen waarvan men wenst aan te tonen dat zij leidt tot een correcte bemonstering van een ensemble gekarakteriseerd door een uitgebreide distributiefunctie f . Onderstel bovendien dat deze distributiefunctie geschreven kan worden als

$$f(q^{N_f}, p^{N_f}) \propto \exp\left(-\beta\tilde{\mathcal{H}}_T(q^{N_f}, p^{N_f})\right), \text{ met } \int_{\Gamma} f(q^{N_f}, p^{N_f})dq^{N_f}dp^{N_f} = 1, \quad (3.4.27)$$

en met $\tilde{\mathcal{H}}_T$ een niet-behouden energetische grootheid, waarvan aangenomen wordt dat ze niet expliciet van de tijd afhangt. Deze vorm van de distributiefunctie komt bijvoorbeeld terug in het NVT - en NPT -ensemble (maar niet in het NVE - of NPH -ensemble).

Van de energetische grootheid $\tilde{\mathcal{H}}_T$ kan, met behulp van de bewegingsvergelijkingen, haar totale tijdsafgeleide bepaald worden:

$$\frac{d\tilde{\mathcal{H}}_T}{dt} = \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial t} + i\hat{L}\tilde{\mathcal{H}}_T = i\hat{L}\tilde{\mathcal{H}}_T = \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta}\tilde{\mathcal{H}}_T. \quad (3.4.28)$$

De totale afgeleide naar de tijd van vergelijking (3.4.27) levert dan, gecombineerd met vergelijkingen (3.4.22,3.4.28), dat de grootheid $\tilde{\mathcal{H}}_T$ en de vooropgestelde set bewegingsvergelijkingen $\dot{\eta}(\eta)$ moeten voldoen aan:

$$\frac{df}{dt} = -\beta f \frac{d\tilde{\mathcal{H}}_T}{dt} \Leftrightarrow k_B T \nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} \tilde{\mathcal{H}}_T. \quad (3.4.29)$$

Van zodra de vooropgestelde grootheid $\tilde{\mathcal{H}}_T$ en de vooropgestelde set bewegingsvergelijkingen $\dot{\eta}(\eta)$ voldoen aan deze relatie – ongeacht of de bewegingsvergelijkingen afgeleid zijn van een Hamiltoniaan, is bewezen dat de bewegingsvergelijkingen de faseruimte bemonsteren volgens de distributie f gegeven door vergelijking (3.4.27). Door identificatie van de bekomen distributie met gekende distributies, volgt het ensemble volgens dewelke de faseruimte bemonsterd wordt.

In deze afleiding werd impliciet ondersteld dat de faseruimte kan geïdentificeerd worden met \mathbb{R}^{2N_f} . De variëteit waarbinnen de faseruimte gedefinieerd is, is dan vlak, waardoor de metriek \sqrt{g} een constante is. Zoals echter aangebracht werd door Tuckerman *et al.*, geldt deze voorwaarde niet meer voor een algemene, niet noodzakelijke vlakke variëteit. In dat geval dient de linkervoorwaarde van vergelijking (3.4.12) vervangen te worden door [38]:

$$\frac{\overline{D}(f\sqrt{g})}{\overline{D}t} = \frac{\partial(f\sqrt{g})}{\partial t} + \nabla \cdot ((f\sqrt{g})\dot{\eta}) = 0. \quad (3.4.30)$$

Het is gemakkelijk in te zien dat deze vergelijking zich vereenvoudigt tot vergelijking (3.4.12) in het geval dat \sqrt{g} een constante metriek is. Zolang de bewegingsvergelijkingen uitgedrukt worden in coördinaatsystemen waarbinnen \sqrt{g} constant is – wat in dit werk altijd zo is – zijn beide voorwaarden equivalent. In de volgende paragraaf wordt het gebruik van vergelijking (3.4.29) geïllustreerd met de kanonische bemonstering van de faseruimte volgens de bewegingsvergelijkingen van Martyna *et al.* [30].

3.4.3 Bewegingsvergelijkingen voor het kanonisch ensemble

Gebaseerd op voorgaand bewijs voor de correctheid van niet-Hamiltoniaanse bewegingsvergelijkingen, kan de correctheid van de door Martyna *et al.* vooropgestelde set bewegingsvergelijkingen voor een systeem gekoppeld aan een thermostaatketen met m schakels geverifieerd worden [30]:

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \frac{p'_i}{m_i}; \quad (3.4.31)$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} p'_i - \nabla_{r'_i} \mathcal{V}(r'^m); \quad (3.4.32)$$

$$\frac{d\xi'_j}{dt'} = \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}; \quad (3.4.33)$$

$$\frac{dp'_{\xi,1}}{dt'} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{m_i} - Lk_B T \right] - \frac{p'_{\xi,2}}{Q_2} p'_{\xi,1}; \quad (3.4.34)$$

$$\frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} = \left[\frac{p_{\xi,j-1}'^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}} p'_{\xi,j} \quad \text{voor } 1 < j < m; \quad (3.4.35)$$

en

$$\frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} = \frac{p'^2_{\xi,m-1}}{Q_{m-1}} - k_B T. \quad (3.4.36)$$

Deze bewegingsvergelijkingen worden aangevuld met de energetische grootheid

$$\tilde{\mathcal{H}}_T(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \xi'^m, p'^m_{\xi}) = \sum_{i=1}^n \frac{p'^2_i}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) + \sum_{j=1}^m \frac{p'^2_{\xi,j}}{2Q_j}, \quad (3.4.37)$$

die van de behouden energetische grootheid uit vergelijking (3.3.33) verschilt door de afwezigheid van de potentiële energitermen geassocieerd met de thermostaatketen.

Het bewijs dat deze bewegingsvergelijkingen en energetische grootheid inderdaad het kanonisch ensemble correct bemonsteren, valt uiteen in twee delen. Enerzijds dient geverifieerd te worden dat voldaan is aan vergelijking (3.4.29), en zodoende de bewegingsvergelijkingen inderdaad aanleiding geven tot de grootheid $\tilde{\mathcal{H}}_T$ zoals hier gepostuleerd. Anderzijds dient nagegaan te worden of de distributiefunctie horend bij deze grootheid de kanonische distributie in de originele coördinaten voorstelt.

Met behulp van de bewegingsvergelijkingen (3.4.31–3.4.36) wordt het linkerlid van vergelijking (3.4.29):

$$\nabla_{r'_i} \cdot \frac{dr'_i}{dt'} = 0; \quad (3.4.38)$$

$$\nabla_{p'_i} \cdot \frac{dp'_i}{dt'} = -3 \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1}; \quad (3.4.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi'_j} \frac{d\xi'_j}{dt'} = 0; \quad (3.4.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial p'_{\xi,j}} \frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} = -\frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}} \quad \text{voor } 1 \leq j < m; \quad (3.4.41)$$

en

$$\frac{\partial}{\partial p'_{\xi,m}} \frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} = 0. \quad (3.4.42)$$

Optellen van deze resultaten, voor i lopend van 1 tot en met het aantal atomen n en voor j lopend van 1 tot en met het aantal schakels m levert dan als linkerlid:

$$k_B T \nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = -3n k_B T \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} - k_B T \sum_{j=2}^m \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}. \quad (3.4.43)$$

Anderzijds komt er voor het rechterlid van vergelijking (3.4.29), gebruikmakende van vergelijking (3.4.37):

$$\frac{dr'_i}{dt'} \cdot \nabla_{r'_i} \tilde{\mathcal{H}}_T = \frac{p'_i}{m_i} \cdot \nabla_{r'_i} \mathcal{V}; \quad (3.4.44)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} \cdot \nabla_{\mathbf{p}'_i} \tilde{\mathcal{H}}_T = - \left[\frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \mathbf{p}'_i + \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V} \right] \cdot \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i} = - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \frac{p_i'^2}{m_i} - \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}; \quad (3.4.45)$$

$$\frac{d\zeta'_j}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial \zeta'_j} = 0; \quad (3.4.46)$$

$$\frac{dp'_{\xi,1}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{\xi,1}} = \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{m_i} - Lk_B T \right] - \frac{p_{\xi,1}'^2}{Q_1} \frac{p'_{\xi,2}}{Q_2}; \quad (3.4.47)$$

$$\frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{\xi,j}} = \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j} \left[\frac{p_{\xi,j-1}'^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi,j}'^2}{Q_j} \frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}} \quad \text{voor } 1 < j < m; \quad (3.4.48)$$

en

$$\frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{\xi,m}} = \frac{p'_{\xi,m}}{Q_m} \left[\frac{p_{\xi,m-1}'^2}{Q_{m-1}} - k_B T \right]. \quad (3.4.49)$$

Optellen levert dan het rechterlid:

$$\dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} \tilde{\mathcal{H}}_T = -Lk_B T \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} - k_B T \sum_{j=2}^m \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}. \quad (3.4.50)$$

Identificatie van vergelijking (3.4.43) met (3.4.50) levert dan dat de voorwaarde (3.4.29) voldaan is als en slechts dan als $L = 3n = N_f$, waarbij N_f het aantal vrijheidsgraden is van het n -deeltjessysteem in het geval er geen extra behouden grootheden zijn. Indien er behouden grootheden zijn, kan er – zoals aangehaald in Hoofdstuk 2 – een transformatie gevonden worden zodanig dat de faseruimte opgespannen wordt door n_f vectoren, waarbij $N_f = 3n_f$ nu het aantal vrijheidsgraden is van het systeem met extra behouden grootheden, en dus $N_f < 3n$. Deze conclusie is in overeenstemming met de voorwaarde uit vergelijking (3.2.13), en toont aan dat in desbetreffend geval de bewegingsvergelijkingen (3.4.31–3.4.36) horen bij de grootheid (3.4.37) en de bijhorende waarschijnlijkheidsdistributie

$$f(\mathbf{r}'^m, \mathbf{p}'^m, \zeta'^m, p_{\xi}^m) \propto \exp \left[-\frac{\tilde{\mathcal{H}}_T}{k_B T} \right] = \exp \left[-\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{2k_B T m_i} - \frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}'^m)}{k_B T} - \sum_{j=1}^m \frac{p_{\xi,j}'^2}{2k_B T Q_j} \right]. \quad (3.4.51)$$

Dit vervolledigt de eerste stap van het bewijs dat de bewegingsvergelijkingen inderdaad de originele faseruimte bemonsteren volgens de distributie

$$f(\mathbf{r}'^m, \mathbf{p}'^m) = \int d\zeta'^m \int dp_{\xi}^m f(\mathbf{r}'^m, \mathbf{p}'^m, \zeta'^m, p_{\xi}^m). \quad (3.4.52)$$

Hierbij dient nu nog aangetoond te worden dat vergelijking (3.4.52) inderdaad de waarschijnlijkheidsverdeling is horend bij de kanonische distributie. Merk hierbij op dat het rechterlid van vergelijking (3.4.51) kan gesplitst worden in drie factoren. Hierdoor kan de integratie hierboven eenvoudig uitgevoerd worden, en levert:

$$f(\mathbf{r}'^m, \mathbf{p}'^m) \propto \exp \left[-\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{2k_B T m_i} - \frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}'^m)}{k_B T} \right], \quad (3.4.53)$$

waarbij de evenredigheidsconstante uniek bepaald is door normalisatie. Aangezien deze verdeling inderdaad overeenstemt met de kanonische waarschijnlijkheidsverdeling voor de originele coördinaten, is hierbij aangetoond dat de bewegingsvergelijkingen (3.4.31–3.4.36) de faseruimte correct bemonsteren in het kanonisch ensemble.

3.5 Implementatie

Opdat de bewegingsvergelijkingen van Martyna succesvol geïmplementeerd kunnen worden, zijn twee voorwaarden primordiaal. Vooreerst dient de initiële waarde van de systeemvariabelen correct gekozen te worden, hetgeen in de volgende paragraaf aan bod komt. Verder is het eveneens belangrijk om deze bewegingsvergelijkingen correct te discretiseren, hetgeen het onderwerp is van de tweede paragraaf. Het laatste deel van deze sectie is voorbehouden voor de behouden grootheden van Hoofdstuk 2.3.

3.5.1 Initiële grootheden

Voor de eigenlijke systeemcoördinaten is het eenvoudig initiële waarden toe te kennen: de ruimtelijke coördinaten kunnen vrij gekozen worden zolang ze niet leiden tot overlappende of extreem gesepareerde atomen. In praktijk wordt hiervoor meestal de evenwichtsconfiguratie, gevonden na optimalisatie, gebruikt, aangezien de potentiële energie dan minimaal is. De grootte van de bijhorende impulsen kunnen gekozen worden uit de Maxwell–Boltzmannverdeling bij de opgegeven temperatuur T (zie ook Appendix B) [39]:

$$f(p'_i) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi m_i k_B T} \right)^{3/2} p_i'^2 \exp \left(-\frac{p_i'^2}{2m_i k_B T} \right). \quad (3.5.1)$$

Voor een systeem dat start in zijn evenwichtsconfiguratie is het echter beter de impulsen te kiezen volgens de Maxwell–Boltzmannverdeling bij een temperatuur $2T$, aangezien de potentiële energie in die configuratie minimaal is. Wanneer tijdens de simulatie de initiële kinetische energie gedeeltelijk overgedragen wordt naar potentiële energie (ongeveer de helft, gebaseerd op het equipartitiebeginsel), betekent dit dus dat de initiële impulsen sneller zullen convergeren naar de correcte temperatuur T .

De richting van deze impuls kan opnieuw vrij gekozen worden, waarbij algemeen een isotrope verdeling nagestreefd wordt. Dit betekent dat de ruimtehoek (θ', φ') van deze deeltjes zo dient gegenereerd te worden dat elke ruimtehoek even waarschijnlijk is. Aangezien het gewicht w van de ruimtehoek tussen (θ', φ') en $(\theta' + d\theta', \varphi' + d\varphi')$ zelf afhankelijk is van θ' en φ' :

$$w(\theta', \varphi') = |\sin \theta' d\theta' d\varphi'| = |d \cos \theta' d\varphi'|, \quad (3.5.2)$$

betekent dit dus dat φ' uniform gekozen dient te worden tussen 0 en 2π , waar θ' bepaald is door $\cos \theta'$ uniform te kiezen in $[-1, 1]$.

Voor de verdeling van de thermostaatvariabelen kan teruggegrepen worden naar de geëxten-deerde waarschijnlijkheidsdistributie uit vergelijking (3.4.51):

$$f(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \zeta'^m, p'_\zeta{}^m) \propto \exp \left[-\sum_{j=1}^n \frac{p_j'^2}{2m_j k_B T} - \frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}'^n)}{k_B T} - \sum_{j=1}^m \frac{p_{\zeta_j}'^2}{2Q_j k_B T} \right]. \quad (3.5.3)$$

De initiële waarde van de variabelen ζ'_j is dus willekeurig. Immers, zij komen niet voor in bovenstaande waarschijnlijkheidsverdeling, en zijn evenmin van belang in de integratie van de overige variabelen aangezien de bewegingsvergelijkingen (3.4.31–3.4.36) ontkoppeld zijn.

De verdeling van de thermostaatimpulsen p'_{ζ_j} kan bepaald worden op basis van zijn statistische momenta. Steunend op vergelijking (3.5.3) vindt men:

$$\langle p'_{\zeta_j} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{\zeta_j} p'_{\zeta_j} \exp \left[-\frac{p_{\zeta_j}'^2}{2Q_j k_B T} \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{\zeta_j} \exp \left[-\frac{p_{\zeta_j}'^2}{2Q_j k_B T} \right]} = 0, \quad (3.5.4)$$

en dit aangezien het integrandum in de teller antisymmetrisch is, en geïntegreerd wordt tussen symmetrische grenzen. Verder geldt er:

$$\begin{aligned}
\langle p_{\xi,j}^{\prime 2} \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{\xi,j} p_{\xi,j}^{\prime 2} \exp \left[-\frac{p_{\xi,j}^{\prime 2}}{2Q_j k_B T} \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{\xi,j} \exp \left[-\frac{p_{\xi,j}^{\prime 2}}{2Q_j k_B T} \right]} \\
&= 2Q_j k_B T \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-x^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2)} \\
&= -Q_j k_B T \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x d[\exp(-x^2)]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2)} \\
&= Q_j k_B T.
\end{aligned} \tag{3.5.5}$$

De variabele $p'_{\xi,j}$ dient dus gekozen te worden volgens een Gaussische verdeling met gemiddelde 0 en standaardafwijking $\sigma_j = \sqrt{Q_j k_B T}$.

3.5.2 Trotterexpansie

Vermits de Trotterexpansie verzekert dat de gediscretiseerde bewegingsvergelijkingen symplectisch zijn, zoals besproken in paragraaf 2.2.3, ligt het voor de hand deze werkwijze hier ook te volgen. De Liouville-operator is hier gegeven als:

$$i\hat{L}_{NHC} = \dot{\boldsymbol{\eta}} \cdot \nabla_{\boldsymbol{\eta}} = \sum_{i=1}^n \dot{\boldsymbol{r}}'_i \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}'_i} + \sum_{i=1}^n \dot{\boldsymbol{p}}'_i \cdot \nabla_{\boldsymbol{p}'_i} + \sum_{j=1}^m \dot{\xi}'_j \frac{\partial}{\partial \xi'_j} + \sum_{j=1}^m \dot{p}'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial p'_{\xi,j}}. \tag{3.5.6}$$

Gebruikmakende van de bewegingsvergelijkingen (3.4.31–3.4.36) herschrijft deze operator zich tot:

$$\begin{aligned}
i\hat{L}_{NHC} &= \sum_{i=1}^n \boldsymbol{v}'_i \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}'_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\boldsymbol{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_{\boldsymbol{v}'_i} - \sum_{i=1}^n v'_{\xi,1} \boldsymbol{v}'_i \cdot \nabla_{\boldsymbol{v}'_i} + \sum_{j=1}^m v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial \xi'_j} \\
&+ \frac{1}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^n m_i v_i^{\prime 2} - L k_B T \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,1}} - v'_{\xi,2} v'_{\xi,1} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,1}} \\
&+ \sum_{j=2}^{m-1} \frac{1}{Q_j} \left[Q_{j-1} v_{\xi,j-1}^{\prime 2} - k_B T \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} - \sum_{j=2}^{m-1} v'_{\xi,j+1} v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} \\
&+ \frac{1}{Q_m} \left[Q_{m-1} v_{\xi,m-1}^{\prime 2} - k_B T \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}}.
\end{aligned} \tag{3.5.7}$$

Hierbij werd de gebruikelijke notatie aangenomen [40]:

$$\boldsymbol{v}'_i = \frac{\boldsymbol{p}'_i}{m_i}, \quad \boldsymbol{F}_i = -\nabla_{\boldsymbol{r}_i} \mathcal{V}, \quad v'_{\xi,j} = \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}. \tag{3.5.8}$$

Hergroeperen levert dan de Liouville-operator

$$\begin{aligned}
i\hat{L}_{NHC} &= \sum_{i=1}^n \boldsymbol{v}'_i \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}'_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\boldsymbol{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_{\boldsymbol{v}'_i} - \sum_{i=1}^n v'_{\xi,1} \boldsymbol{v}'_i \cdot \nabla_{\boldsymbol{v}'_i} + \sum_{j=1}^m v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial \xi'_j} \\
&+ \sum_{j=1}^{m-1} \left[G_j - v'_{\xi,j} v'_{\xi,j+1} \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} + G_m \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}},
\end{aligned} \tag{3.5.9}$$

waarbij

$$G_1 = \frac{1}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 - Lk_B T \right] \quad (3.5.10)$$

en

$$G_j = \frac{1}{Q_j} \left[Q_{j-1} v_{\xi,j-1}'^2 - k_B T \right], \quad \text{voor } 1 < j \leq m, \quad (3.5.11)$$

grootheden zijn die niet afhangen van de bijhorende thermostaatsnelheid $v_{\xi,j}'$ – dit zal van belang zijn later, wanneer nagegaan wordt hoe de inwerking van de Liouville–propagator een scalaire functie updatet.

Uit deze hergroepering volgt duidelijk dat de Liouville–operator in drie bijdragen kan opgedeeld worden,

$$i\hat{L}_r = \sum_{i=1}^n v_i' \cdot \nabla_{r_i'}, \quad i\hat{L}_v = \sum_{i=1}^n \frac{F_i}{m_i} \cdot \nabla_{v_i'} \quad (3.5.12)$$

en

$$i\hat{L}_C = - \sum_{i=1}^n v_{\xi,1}' v_i' \cdot \nabla_{v_i'} + \sum_{j=1}^m v_{\xi,j}' \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}_j'} + \sum_{j=1}^{m-1} \left[G_j - v_{\xi,j}' v_{\xi,j+1}' \right] \frac{\partial}{\partial v_{\xi,j}'} + G_m \frac{\partial}{\partial v_{\xi,m}'}, \quad (3.5.13)$$

zodanig dat

$$i\hat{L}_{NHC} = i\hat{L}_r + i\hat{L}_v + i\hat{L}_C. \quad (3.5.14)$$

Net als bij de Trotterexpansie uit vergelijking (2.2.39), is de propagator $\exp(i\hat{L}_{NHC}t)$ niet eenvoudig te schrijven als een exact product van deze drie deeloperatoren. Een veralgemening van de Trotteridentiteit [19] verzekert echter dat:

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{L}_{NHC}\Delta t) &= \exp\left(i\hat{L}_C \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(i\hat{L}_v \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(i\hat{L}_r \Delta t) \\ &\quad \times \exp\left(i\hat{L}_v \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(i\hat{L}_C \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (3.5.15)$$

De binnenste drie factoren in deze expansie zijn reeds gekend, en komen overeen met de tijdspropagatie van het initiële systeem in het microkanonisch ensemble, zoals ook afgeleid in vergelijking (2.2.43), met $\hat{L}_q = \hat{L}_r$ en $\hat{L}_p = \hat{L}_v$. Hun inwerking op een gegeven functie werd reeds behandeld in dit microkanonisch ensemble; er rest dus nog na te gaan hoe de propagatoren van de thermostaatketen, $\exp(i\hat{L}_C \Delta t/2)$, inwerken op een functie:

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_C \frac{\Delta t}{2}\right) &= \exp\left(G_m \frac{\partial}{\partial v_{\xi,m}'} \frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left((G_{m-1} - v_{\xi,m-1}' v_{\xi,m}') \frac{\partial}{\partial v_{\xi,m-1}'} \frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \dots \\ &\quad \times \exp\left(- \sum_{i=1}^n v_{\xi,1}' v_i' \cdot \nabla_{v_i'} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(\sum_{j=1}^m v_{\xi,j}' \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}_j'} \frac{\Delta t}{2}\right) \\ &\quad \times \dots \\ &\quad \times \exp\left((G_{m-1} - v_{\xi,m-1}' v_{\xi,m}') \frac{\partial}{\partial v_{\xi,m-1}'} \frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left(G_m \frac{\partial}{\partial v_{\xi,m}'} \frac{\Delta t}{4}\right). \end{aligned} \quad (3.5.16)$$

In deze afleiding is gebruikgemaakt van het feit dat de factoren bevat in de vierde lijn hierboven commuteren, en dat de exponentiële van de som van beide operatoren dus het product van de exponentiëlen van beide operatoren wordt. Op de posities aangeduid met het beletselteken dienen de overige $m - 2$ propagatoren geplaatst te worden: de eerste maal in volgorde van dalende index, de tweede maal in stijgende volgorde. De dalende volgorde in de eerste stap is slechts een conventie, de tweede maal dient echter de omgekeerde volgorde gerespecteerd te worden.

Nu kan de tweede (en dus ook de voorlaatste) lijn via het Trotterformalisme nog geëxpandeerd worden tot:

$$\begin{aligned}
\exp\left(i\hat{L}_C \frac{\Delta t}{2}\right) &= \exp\left(G_m \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}} \frac{\Delta t}{4}\right) \\
&\times \left[\exp\left(-v'_{\xi,m-1} v'_{\xi,m} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}} \frac{\Delta t}{8}\right) \right. \\
&\times \exp\left(G_{m-1} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}} \frac{\Delta t}{4}\right) \exp\left(-v'_{\xi,m-1} v'_{\xi,m} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}} \frac{\Delta t}{8}\right) \left. \right] \\
&\times \dots \\
&\times \exp\left(-\sum_{i=1}^n v'_{\xi,1} v'_i \cdot \nabla_{v'_i} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(\sum_{j=1}^m v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial \zeta'_j} \frac{\Delta t}{2}\right) \\
&\times \dots \\
&\times \left[\exp\left(-v'_{\xi,m-1} v'_{\xi,m} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}} \frac{\Delta t}{8}\right) \exp\left(G_{m-1} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}} \frac{\Delta t}{4}\right) \right. \\
&\times \exp\left(-v'_{\xi,m-1} v'_{\xi,m} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}} \frac{\Delta t}{8}\right) \left. \right] \\
&\times \exp\left(G_m \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}} \frac{\Delta t}{4}\right). \tag{3.5.17}
\end{aligned}$$

Het inwerken van de ketenpropagator is dus volledig gedefinieerd via de inwerking van de verschillende factoren aanwezig in bovenstaande expansie. Deze verschillende factoren kunnen in twee categorieën opgedeeld worden. Enerzijds zijn er de factoren

$$\exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right), \tag{3.5.18}$$

waarbij de coëfficiënt a niet afhangt van x . Zoals afgeleid in de Trotterexpansie van het microkanonisch ensemble, correspondeert deze factor met een translatie van de coördinaat x over de constante a :

$$\exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) = f(x + a). \tag{3.5.19}$$

Alle factoren die de coëfficiënten G_j bevatten, alsook de factor met de afgeleide naar ζ'_j vallen onder deze categorie. G_j werd immers in vergelijking (3.5.11) gedefinieerd als onafhankelijk van de bijhorende $v'_{\xi,j}$.

De tweede categorie bevat de factoren

$$\exp\left(ax \frac{\partial}{\partial x}\right), \tag{3.5.20}$$

Algoritme 3.1. Kanonisch Liouville–integratieschema

```

1:  $G_m \leftarrow (Q_{m-1}v_{\xi,m-1}^2 - k_B T) / Q_m$ 
2:  $v_{\xi,m} \leftarrow v_{\xi,m} + \Delta t G_m / 4$ 
3:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
4:  $G_{m-1} \leftarrow (Q_{m-2}v_{\xi,m-2}^2 - k_B T) / Q_{m-1}$ 
5:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} + \Delta t G_{m-1} / 4$ 
6:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
7: ...
8: for  $j = 1$  to  $m$ :
9:    $\xi_j \leftarrow \xi_j + \Delta t v_{\xi,j} / 2$ 
10: for  $i = 1$  to  $n$ :
11:    $v_i \leftarrow v_i \exp[-\Delta t v_{\xi,1} / 2]$ 
12: ...
13:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
14:  $G_{m-1} \leftarrow (Q_{m-2}v_{\xi,m-2}^2 - k_B T) / Q_{m-1}$ 
15:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} + \Delta t G_{m-1} / 4$ 
16:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
17:  $G_m \leftarrow (Q_{m-1}v_{\xi,m-1}^2 - k_B T) / Q_m$ 
18:  $v_{\xi,m} \leftarrow v_{\xi,m} + \Delta t G_m / 4$ 
19:
20: for  $i = 1$  to  $n$ :
21:    $v_i \leftarrow v_i + \Delta t F_i / (2m_i)$ 
22:    $r_i \leftarrow r_i + v_i \Delta t$ 
23: for  $i = 1$  to  $n$ :
24:    $F_i \leftarrow \text{eval\_kracht}(r_i)$ 
25:    $v_i \leftarrow v_i + \Delta t F_i / (2m_i)$ 
26:
27:  $G_m \leftarrow (Q_{m-1}v_{\xi,m-1}^2 - k_B T) / Q_m$ 
28:  $v_{\xi,m} \leftarrow v_{\xi,m} + \Delta t G_m / 4$ 
29:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
30:  $G_{m-1} \leftarrow (Q_{m-2}v_{\xi,m-2}^2 - k_B T) / Q_{m-1}$ 
31:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} + \Delta t G_{m-1} / 4$ 
32:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
33: ...
34: for  $j = 1$  to  $m$ :
35:    $\xi_j \leftarrow \xi_j + \Delta t v_{\xi,j} / 2$ 
36: for  $i = 1$  to  $n$ :
37:    $v_i \leftarrow v_i \exp[-\Delta t v_{\xi,1} / 2]$ 
38: ...
39:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
40:  $G_{m-1} \leftarrow (Q_{m-2}v_{\xi,m-2}^2 - k_B T) / Q_{m-1}$ 
41:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} + \Delta t G_{m-1} / 4$ 
42:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
43:  $G_m \leftarrow (Q_{m-1}v_{\xi,m-1}^2 - k_B T) / Q_m$ 
44:  $v_{\xi,m} \leftarrow v_{\xi,m} + \Delta t G_m / 4$ 

```

opnieuw met a onafhankelijk van x . Hervormen van deze uitdrukking levert meteen het resultaat indien deze factor inwerkt op een functie f :

$$\begin{aligned} \exp\left(ax \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) &= \exp\left(a \frac{\partial}{\partial \ln x}\right) f[\exp(\ln x)] \\ &= f[\exp(\ln x + a)] = f[x \exp(a)]. \end{aligned} \quad (3.5.21)$$

De factoren die de term $v'_{\xi,j-1} v'_{\xi,j}$ bevatten, alsook de termen met $v'_i \cdot \nabla_{v'_i}$ vallen onder deze klasse.

Met behulp van deze twee categorieën kan de inwerking van vergelijking (3.5.17), en dus ook de volledige uitdrukking (3.5.15) verduidelijkt worden. Dit leidt tot het integratieschema van Algoritme 3.1. De beletseltkens hebben hier opnieuw dezelfde betekenis als hierboven. Merk dat de lijnen 20 tot en met 25 in dit algoritme overeenstemmen met de gekende update-vergelijkingen uit het microkanonisch ensemble, en identiek zijn aan de Algoritmes 2.1 en 2.2.

Een typische implementatie van de *NVT*-bewegingsvergelijkingen gebaseerd op een thermostaatsketen zal dus bestaan uit drie delen: in het eerste en derde deel, respectievelijk lijnen 1–18 en 27–44 (die identiek zijn), wordt de invloed van de thermostaatschakels geïmplementeerd, terwijl in het tweede deel, lijnen 20–25, de gebruikelijke plaats- en impulscoördinaten geüpdatet worden volgens het microkanonisch ensemble.

De invloed van de thermostaatschakels kan nogmaals in drie opeenvolgende stappen opgedeeld worden: een eerste stap behandelt de eerste helft van de integratie van de thermostaatimpulsen in volgorde van aflopende index (lijnen 1–7), een tweede stap updatet de thermostaatcoördinaten en de gebruikelijke impulsen (lijnen 8–11), en een derde stap herhaalt de eerste stap in volgorde van oplopende index (lijnen 12–18).

3.5.3 Behouden grootheden

In paragraaf 2.3 werd afgeleid dat de massamiddelpuntssnelheid, respectievelijk het totaal impulsmoment behouden is indien de totale uitwendige kracht, respectievelijk het totaal uitwendig krachtmoment nul was. Hierbij werd gebruikgemaakt dat de veralgemeende coördinaten en zijn impulsen voldoen aan de wetten van Hamilton. Echter, aangezien de bewegingsvergelijkingen (3.4.31–3.4.36) niet-Hamiltoniaans zijn, voldoen zij niet aan deze wetten, en zijn de conclusies van paragraaf 2.3 niet a priori geldig. In het bijzonder toonden Cho *et al.* aan dat de totale virtuele impuls van een thermostaat nul dient te zijn opdat het correcte *NVT*-ensemble bemonsterd zou worden, hetgeen niet vervuld kan zijn met een enkelvoudige thermostaat [41]. Voor een meervoudige thermostaatsketen is in de literatuur aangetoond dat deze voorwaarde kan versoepeld worden [42].

De uitdrukking voor de tijdsafgeleide van de massamiddelpuntsimpuls levert:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}'_{CM}}{dt} &= \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i \\ &= -\frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i - \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n) \\ &= \mathbf{F}_{tot} - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \mathbf{p}'_{CM}. \end{aligned} \quad (3.5.22)$$

Ten opzichte van vergelijking (2.3.4) voor het microkanonisch ensemble treedt er hier dus een extra term op, geassocieerd aan de koppeling van de thermostaatketen met de massamiddelpuntsimpuls van het origineel systeem. Echter, indien de massamiddelpuntsimpuls origineel op nul gesteld wordt, en er geen externe krachten inwerken op het systeem, is deze grootte behouden.

Een analoge redenering voor het totaal impulsmoment geeft:

$$\begin{aligned}
 \frac{dL'}{dt} &= \sum_{i=1}^n \frac{dr'_i}{dt} \times p'_i + \sum_{i=1}^n r'_i \times \frac{dp'_i}{dt} \\
 &= \sum_{i=1}^n \frac{p'_i}{m_i} \times p'_i - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \sum_{i=1}^n r'_i \times p'_i - \sum_{i=1}^n r'_i \times \nabla_{r'_i} \mathcal{V}(r'^n) \\
 &= M_{tot} - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} L'.
 \end{aligned} \tag{3.5.23}$$

Ook hier treedt er een extra term op ten opzichte van vergelijking (2.3.6). Echter, als in de initiële stap het totaal impulsmoment nul gekozen wordt via de keuze van een geschikt referentiestelsel, en er gedurende de simulatie geen uitwendige krachtmomenten aanwezig zijn, is het totaal impulsmoment behouden gedurende de volledige simulatie.

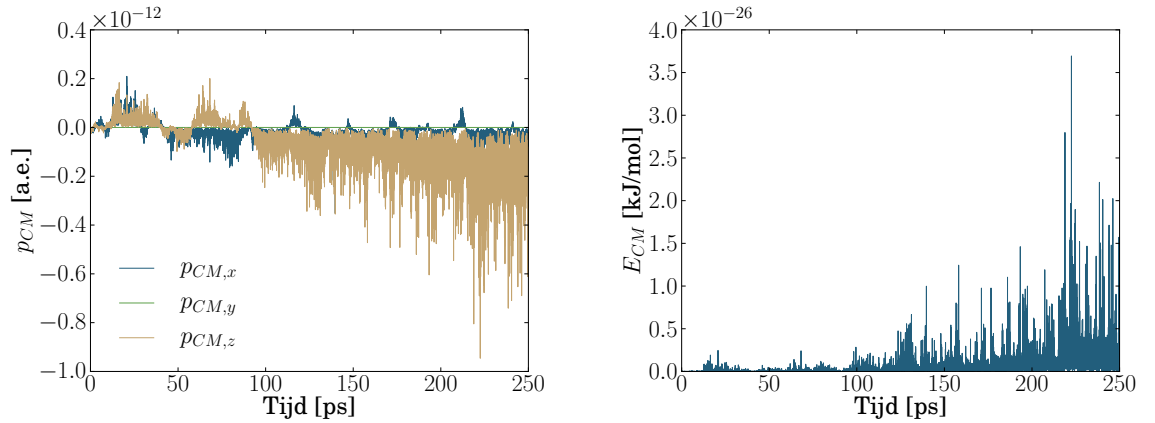
Indien op een gegeven moment gedurende de simulatie een theoretisch behouden grootte fluctueert, is dit volledig te wijten aan de fouten geïntroduceerd via de eindige tijdsstap gebruikt in de implementatie – immers, het behoud van deze behouden grootte is af te leiden op basis van de gestipuleerde bewegingsvergelijkingen. Om deze fout weg te filteren, kan ervoor gekozen worden het impulsmoment en de massamiddelpuntssnelheid in de loop van de simulatie handmatig terug nul te stellen. Dit is echter een onfysische stap, waardoor het gebruik ervan af te raden is, tenzij er grote numerieke fouten verwacht worden – hetzij door een grote Verlettijdsstap, hetzij door een lange simulatieduur.

De hierboven besproken renormalisatiestap mag geen gevolgen hebben voor de totale kinetische energie, en dus enkel leiden tot een herverdeling van deze kinetische energie. De kinetische energie die – vanwege de numerieke fouten – aan de globale translatie dan wel rotatie kan toegekend worden, wordt hierbij nul gesteld en overgedragen naar de kinetische energie in de interne vrijheidsgraden van het systeem. Vooral bij lange simulaties wordt verwacht dat deze renormalisatiestappen nodig zullen zijn.

Om deze beweringen te staven, is een 250 ps durende *NVT*-simulatie van een geïsoleerde watermolecule op 300 K uitgevoerd. Hierbij werden drie thermostaatschakels gebruikt, en een tijdsstap van 0.5 fs.

In het linkerpaneel van Figuur 3.8 zijn de drie componenten van de massamiddelpuntsimpuls van de geïsoleerde watermolecule weergegeven. Hierbij valt op dat de numerieke fout inderdaad toeneemt naarmate de simulatie vordert. Echter, de impuls bevat in één vrijheidsgraad thermisch evenwicht op 300 K bedraagt 3.96 a.e. Zelfs na een simulatieduur van 250 ps blijft de fout op de massamiddelpuntsimpuls dus een factor 10^{13} kleiner dan de typische impuls bevat in elk van de vibrationele modes, en is ze dus te verwaarlozen. Bemerkt eveneens dat de groene impulscomponent identiek nul blijft – dit is te wijten aan het feit dat de watermolecule planair is, en er in deze richting dus geen krachten inwerken op deze molecule. Dit nul zijn van deze component is een extra verificatie van de correctheid van het algoritme.

In het rechterpaneel van Figuur 3.8 is de bijhorende massamiddelpuntsenergie van de water-



Figuur 3.8: *Links:* De drie componenten van de massamiddelpuntsimpuls \mathbf{p}_{CM} van een geïsoleerde watermolecule gedurende een NVT-simulatie op 300 K. De simulatie werd uitgevoerd met een tijdsstap van 0.5 fs en een tijdsconstante van 100 fs. *Rechts:* De massamiddelpuntsenergie E_{CM} horende bij de simulatie uit het linkse paneel.

molecule in deze simulatie gegeven, gedefinieerd als

$$E_{CM} = \frac{\mathbf{p}_{CM}^2}{2m_{tot}}. \quad (3.5.24)$$

Ook hier blijkt deze energie toe te nemen doorheen de simulatie, opnieuw te wijten aan numerieke fouten vanwege het eindige computergeheugen. Deze fout is eveneens verwaarloosbaar na 250 ps, aangezien de gemiddelde energie in een mode die in thermisch evenwicht is met een warmtebad op 300 K gelijk is aan 3.74 kJ/mol – een geruststellende 26 grootteordes verschil met de numerieke fout op deze waarde. Gebaseerd op deze overwegingen zullen de komende simulaties dus uitgevoerd worden zonder renormalisatiestappen.

Hoofdstuk 4

Het isobaar–isotherm ensemble

The world is given to me only once, not one existing and one perceived. Subject and object are only one. The barrier between them cannot be said to have broken down as a result of recent experience in the physical sciences, for this barrier does not exist.

—Erwin Schrödinger

4.1 Inleiding

In de voorgaande beschouwing van het microkanonisch en kanonisch ensemble werd het totaal volume V als een extern opgelegde constante behandeld. Veel interessante fysische eigenschappen gaan echter gepaard met een volumeverandering, waardoor de voorgaande ensembles deze transitie niet kunnen beschrijven. Hierbij kan onder andere gedacht worden aan de overgang tussen de *large pore* en *narrow pore* configuratie van metaal–organische roosters, zoals besproken in Hoofdstuk 1.3. Bovendien is het in praktijk eenvoudiger om het volume van het systeem niet te beperken, maar het experiment uit te voeren bij een gegeven externe druk P . Deze gewijzigde opgelegde randvoorwaarde herleidt het microkanonisch ensemble tot het isenthalpisch–isobaar ensemble, en het kanonisch ensemble tot het isobaar–isotherm ensemble. Beide zullen in dit hoofdstuk aan bod komen.

De isobaar–isotherme partitiefunctie werd eerst opgesteld door Guggenheim die, naar analogie met het kanonisch ensemble, de volgende partitiefunctie voorstelde voor een systeem waarvoor de externe druk P en de externe temperatuur T opgelegd worden [43]:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{n!h^{N_f}} \int dV \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{k_B T} \right] \exp \left[-\frac{PV}{k_B T} \right]. \quad (4.1.1)$$

Ten opzichte van het kanonisch ensemble herbergt deze partitiefunctie de extra veranderlijke V , die isotrope volumefluctuaties kan beschrijven. Hierbij herschalen de basisvectoren die de eenheidscel opbouwen dus met dezelfde schaalfactor $V^{1/3}$ – hier en in de rest van het hoofdstuk wordt aangenomen dat de beschouwde structuren driedimensionaal zijn, tenzij expliciet anders vermeld. Hoewel dit voor gassen en in zekere mate ook voor vloeistoffen voldoende vrijheid is, legt dit duidelijke beperkingen op voor kristallijne materialen, waarbij anisotrope vervormingen mogelijkwijze energetisch gunstiger zijn. Indien de anisotrope volumefluctuaties mogelijk zijn, wordt de NPT –partitiefunctie aangepast tot [44]:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{n!h^{N_f}} \int d\mathbf{C} \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{k_B T} \right] \exp \left[-\frac{P \det \mathbf{C}}{k_B T} \right], \quad (4.1.2)$$

	Stochastisch	Deterministisch
<i>NPT</i>	Langevin [45] McDonald [46]	Martyna–Tobias–Klein (paragraaf 4.2)
Niet <i>NPT</i>		<i>volume rescaling</i> [25] Berendsen [25]

Figuur 4.1: Overzicht van de meest gebruikte barostaattechnieken vermeld in deze tekst, ingedeeld volgens hun stochastisch/deterministisch karakter en of ze er al dan niet in slagen het *NPT*-ensemble correct te bemonsteren.

waarbij de integratie over de coördinaten \mathbf{r} en \mathbf{p} afhankelijk is van de celtensor \mathbf{C} .

Om dit *NPT*-ensemble te bemonsteren, is naast de thermostaat uit het voorgaande hoofdstuk eveneens een techniek noodzakelijk om een externe druk op te leggen aan het systeem. Net zoals bij het aanleggen van een warmtebad, zijn er ook voor het aanleggen van een barostaat verschillende technieken voor handen.

Een eerste techniek, die overeenstemt met de zogenaamde *velocity rescaling* voor een thermostaat, is de *volume rescaling* techniek, besproken door Berendsen [25]. In deze techniek wordt het oorspronkelijk volume V , met bijhorende instantane druk P_i , na elke simulatiestap herschaald tot V' , via

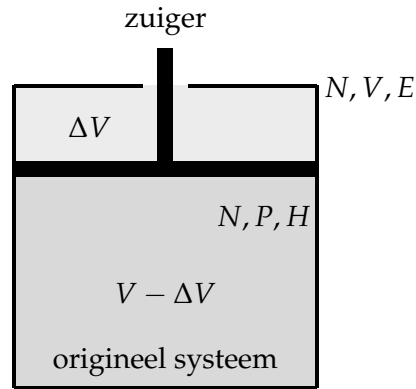
$$V' = \left(1 + \frac{\beta_V \Delta t}{3\tau_P} (P_i - P) \right) V, \quad (4.1.3)$$

met P de opgelegde druk in het *NPT*-ensemble en β_V de isotherme samendrukbaarheid. Net zoals bij *velocity rescaling* bemonstert men via deze techniek niet het echte *NPT*-ensemble, aangezien de fluctuaties op de druk onfysisch zijn. Het deterministisch karakter van de bemonstering en de eenvoud van implementatie vormen wel belangrijke voordelen.

Deze techniek is een bijzondere vorm van de meer algemene Berendsenbarostaat [25], waarbij analoog aan de thermostaat nu de druk exponentieel gedempt wordt. Ook de stochastische Langevin-techniek voor een thermostaat kan gebruikt worden voor het aanleggen van een barostaat. De thermische wrijvingscoëfficiënt γ , die voor een thermostaat gekoppeld werd aan de impuls (en dus de tijdsafgeleide van de coördinaten), wordt hier een drukkbepalende coëfficiënt gekoppeld aan de tijdsafgeleide van het volume [45].

Een tweede stochastische techniek, geïntroduceerd door McDonald, bestaat uit een Monte–Carlobemonstering. Hierbij wordt een volumeverandering voorgesteld, waarbij deze verandering al dan niet doorgevoerd wordt, afhankelijk van de energiekost ten opzichte van de thermische energie $k_B T$ aanwezig in het systeem. Hoewel deze techniek stochastisch is, is ze zeer eenvoudig te implementeren.

Het is, net zoals bij het aanleggen van een warmtebad, duidelijk dat het aanleggen van een barostaat niet triviaal is. Indien men gebruik wil maken van een deterministische techniek die het ensemble correct bemonstert, dient men opnieuw zijn toevlucht te nemen tot de uitbreiding van de *NVE*-Lagrangiaan. Deze uitbreiding, voor het eerst besproken door Andersen [1], werd later door Parrinello en Rahman [47] en Martyna, Tobias en Klein [44] vervolledigd teneinde ook anisotrope volumeveranderingen toe te laten. Een overzicht van deze en voorgaande technieken is weergegeven in Figuur 4.1.



Figuur 4.2: Visuele voorstelling van het aanleggen van een barostaat aan het origineel systeem (onder). Het origineel systeem wordt gekenmerkt door constante N, P, H , maar een variabel volume $V - \Delta V$. De barostaatzuiger heeft als functie het laten toe- en afnemen van ΔV zodat de gemiddelde druk in het systeem P is, terwijl het globale systeem een constante volume V bezit.

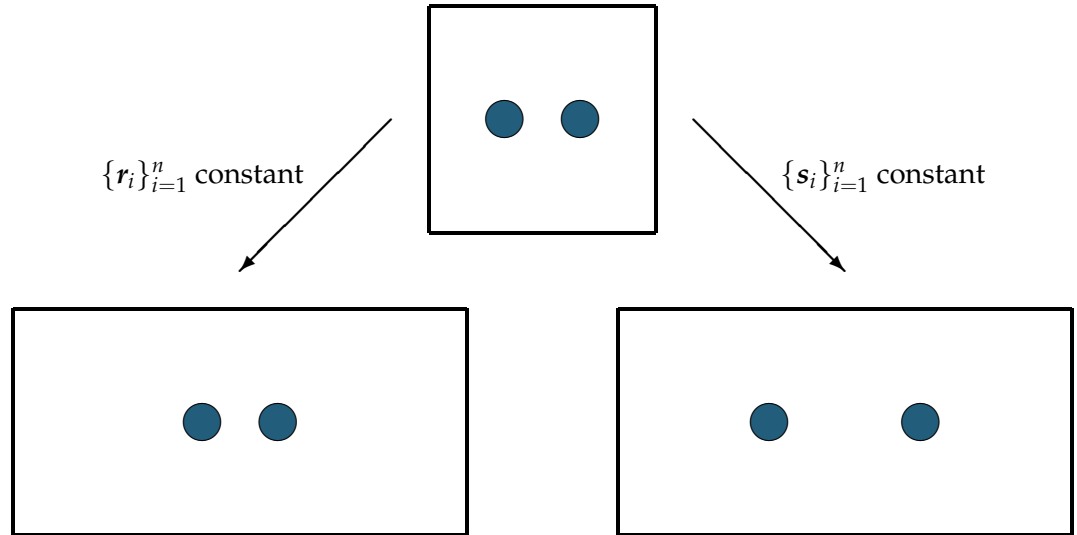
Vooraleer deze barostaattechniek toe te passen op het kanonisch ensemble, om zo het isobaar–isotherm ensemble te genereren, zal in de volgende paragraaf gestart worden met het toepassen van deze techniek op het microkanonisch ensemble. Op dergelijke manier wordt het eenvoudigere iso-enthalpisch–isobaar ensemble teruggevonden. Gecombineerd met de thermostaattechniek uit voorgaand hoofdstuk worden dan in Hoofdstuk 4.3 de bewegingsvergelijkingen in het isobaar–isotherm ensemble opgesteld, en bewezen dat ze dit ensemble correct bemonsteren. Deze bewegingsvergelijkingen worden ten slotte opnieuw gediscrètiseerd en geïmplementeerd, met aandacht voor de behouden grootheden teneinde de correctheid van de implementatie te verifiëren.

4.2 Het iso-enthalpisch–isobaar ensemble

De overgang van het kanonisch ensemble naar het NPT –ensemble geschiedt door het toevoegen van een factor $\exp(-\beta PV)$ in de partitiefunctie, leidend tot de NPT –partitiefunctie uit vergelijking (4.1.1). Indien eenzelfde transformatie doorgevoerd wordt startend van het microkanonisch ensemble, wordt het NPH – of iso-enthalpisch–isobaar ensemble bekomen. Om de bespreking van de thermostaat– en barostaattechniek in het NPT –ensemble gescheiden te houden, is deze sectie binnen dit hoofdstuk gewijd aan het NPH –ensemble.

Binnen het iso-enthalpisch–isobaar ensemble blijven, naast het deeltjesaantal N , ook de externe druk P en de enthalpie $H = E + PV$ constant. Vermits bij de uitbreiding van de Lagrangiaan steeds gestart wordt van de microkanonische Lagrangiaan besproken in Hoofdstuk 2, is het dus hier eveneens de vraag welke extra termen in de Lagrangiaan aanleiding geven tot de NPH –bemonstering van het originele systeem, als het geëxtendeerd systeem microkanonisch bemonsterd wordt.

De visuele voorstelling van dit proces is weergegeven in Figuur 4.2. Hierbij wordt aan het originele systeem met volume $V - \Delta V$ (donkergrijs) een zuigersysteem gekoppeld, dat zelf een volume ΔV (lichtgrijs) ter beschikking heeft. Door de beweging van de zuiger kan het volume beschikbaar voor het originele systeem gewijzigd worden, zodanig dat de druk uitgeoefend door dit systeem op de zuiger de extern opgelegde druk tracht te compenseren, en dus een barostaat aangelegd wordt.



Figuur 4.3: *Involed van de keuze van de onafhankelijke coördinaten (links absolute coördinaten, rechts fractionele coördinaten) op de beweging van de deeltjes bij fluctuatie van de celtensor \mathbf{C} .*

Zoals reeds kort aangehaald in de inleiding, kan het vooral voor kristallijne materialen nodig zijn anisotrope volumefluctuaties toe te laten. Dit betekent dat er, naast het volume V dat enkel isotrope volumeveranderingen kan beschrijven, een compleet tensorformalisme noodzakelijk is ter beschrijving van de eenheidscel en zijn beweging.

Zijn hiervoor \mathbf{a} , \mathbf{b} en \mathbf{c} de vectoren die een eenheidscel van het beschouwde systeem beschrijven. Definieer dan de eenheidsceltensor als

$$\mathbf{C} = [\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}] = \begin{bmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{bmatrix}. \quad (4.2.1)$$

De fluctuaties in de grootte en de vorm van de eenheidscel worden dus beschreven door de variatie in de elementen van \mathbf{C} . De coördinaten van de atomen in de eenheidscel kunnen dan beschreven worden met behulp van de fractionele vectoren \mathbf{s}_i , waarbij elk van de componenten van deze vectoren bevat is tussen nul en één:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{C}\mathbf{s}_i. \quad (4.2.2)$$

In de eerder besproken microkanonische en kanonische ensembles blijft de eenheidscel, en dus ook \mathbf{C} , ongewijzigd. In dat geval volstaat kennis over de tijdsevolutie van \mathbf{r}_i om de tijdsevolutie van \mathbf{s}_i te kennen, en omgekeerd. Echter, in het geval dat de eenheidscel \mathbf{C} kan fluctueren tijdens de simulatie, dient ook de tijdsevolutie van deze tensor gekend te zijn. Uit deze overwegingen blijkt dat $\{ \{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^n, \mathbf{C} \}$ en $\{ \{ \mathbf{s}_i \}_{i=1}^n, \mathbf{C} \}$ beide goede keuzes zijn als onafhankelijke variabelen voor de *NPH*-bewegingsvergelijkingen.

De ogenblikkelijke beweging van de atomen in de eenheidscel is echter wel afhankelijk van de keuze van de basiscoördinaten. Indien $\{ \{ \mathbf{r}_i \}_{i=1}^n, \mathbf{C} \}$ als onafhankelijke variabelen gekozen worden, zullen fluctuaties in \mathbf{C} de absolute positie van de atomen (ten opzichte van een vooraf gedefinieerde, celonafhankelijke oorsprong) niet wijzigen. Uit vergelijking (4.2.2) volgt dan dat de fractionele posities van de atomen wel wijzigen. Dit is voorgesteld in de linkse pijl van Figuur 4.3.

Coördinaten	Auteurs	Lagrangiaan	Modulair invariant?	Correcte Q_{NPH} ?
$r, \dot{r}, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}$	—	(4.2.4)	ja	nee
$s, \dot{s}, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}$	Parrinello Rahman [47]	(4.2.10), (4.2.16)	nee	nee
$q, \dot{q}, \mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}$	Wentzcovitch [48]	(4.2.60)	ja	ja [†]
$r, \dot{r}, \mathbf{h}, V, \mathbf{p}_g$	Martyna, Tobias Klein [44]	Niet-Hamiltoniaans	ja	ja

Figuur 4.4: Overzicht van de verschillende bewegingsvergelijkingen en hun belangrijkste eigenschappen, zoals vermeld in deze sectie. [†]Indien beschouwd vanuit het massamiddelpunt, en mits aanwezigheid van externe krachten.

Omgekeerd, indien $\{\{s_i\}_{i=1}^n, \mathbf{C}\}$ als onafhankelijke coördinaten gekozen worden, zullen fluctuaties in \mathbf{C} ervoor zorgen dat de fractionele coördinaten constant blijven, en de atomen dus mee-evolueren met de beweging van de cel. Fluctuaties in de celtensor \mathbf{C} leiden dan ook tot fluctuaties in de absolute posities r_i , zoals voorgesteld in het rechtse paneel van Figuur 4.3. Indien de integratiestap van de simulatie echter klein gekozen wordt, kan aangenomen worden dat beide basissets tot eenzelfde globaal resultaat zullen leiden.

De verschillende bewegingsvergelijkingen gepostuleerd in deze paragraaf verschillen hetzij door de keuze van de onafhankelijke coördinaten, hetzij door de verschillende termen in de geëxtendeerde Lagrangiaan. In Figuur 4.4 is een kort overzicht gegeven van de verschillende bewegingsvergelijkingen zoals verder besproken, met indicatie van het al dan niet modulair invariant zijn (zie sectie 4.2.3) en of ze al dan niet het iso-enthalpisch–isobaar ensemble correct bemonsteren.

4.2.1 Intuïtieve uitbreiding van de Lagrangiaan

De partitiefunctie uit vergelijking (4.1.1) verschilt van de kanonische partitiefunctie door toevoegen van een term PV in de Hamiltoniaan. Aangezien het volume van een eenheidscel beschreven door de celtensor \mathbf{C} gegeven wordt door

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{C}) = \det \mathbf{C}, \quad (4.2.3)$$

krijgt de intuïtieve Lagrangiaan voor een systeem onder een extern aangelegde druk P en met een potentiaal die enkel afhangt van de mutuele interactie tussen de deeltjes dus de vorm:

$$\mathcal{L}'_{NPH}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{r}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}) - P \det \mathbf{C}. \quad (4.2.4)$$

Ten opzichte van de originele Lagrangiaan treedt er hier dus een extra term $-P \det \mathbf{C}$ op. De bijhorende impulsen worden:

$$\mathbf{p}_i = \nabla_{\dot{r}_i} \mathcal{L}'_{NPH} = m_i \dot{r}_i, \quad (4.2.5)$$

en, in tensornotatie:

$$\mathbf{p}_C = \frac{\partial \mathcal{L}'_{NPH}}{\partial \dot{\mathbf{C}}} = \mathbf{0}, \text{ waarbij } p_{C,\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}'_{NPH}}{\partial \dot{C}_{\mu\nu}}. \quad (4.2.6)$$

Hieruit volgt dat de Lagrangiaan (4.2.4) het NPH –ensemble niet correct zal beschrijven. Inderdaad: aangezien $\mathbf{p}_C = \mathbf{0}$, is de eenheidscltensoren \mathbf{C} een behouden grootte gedurende de simulatie. Dit betekent dat de laatste term in vergelijking (4.2.4) een constante is, en bijgevolg kan weggelaten worden. Bovendien kan de potentiële energie dan enkel nog wijzigen door variaties in de coördinaten \mathbf{r}^n , vermits het andere argument \mathbf{C} constant is. Dientengevolge is vergelijking (4.2.4) een alternatieve beschrijving van de NVE –Lagrangiaan uit Hoofdstuk 2. Aldus dient een extra afhankelijkheid van $\dot{\mathbf{C}}$ in de Lagrangiaan (4.2.4) toegevoegd te worden.

4.2.2 De NPH –Lagrangiaan volgens Parrinello en Rahman

Opdat $\mathbf{p}_C \neq \mathbf{0}$ in vergelijking (4.2.6), dient er dus in de Lagrangiaan (4.2.4) een extra afhankelijkheid van de tijdsafgeleide van de eenheidscltensoren toegevoegd te worden. Opdat de Lagrangiaan scheidbaar zou zijn in de Lagrangiaan van vergelijking (4.2.4) en een term in $\dot{\mathbf{C}}$ – hetgeen nodig is om de correcte NPH –waarschijnlijkheidsdistributie terug te vinden – dient de correcte NPH –Lagrangiaan dus van de vorm

$$\mathcal{L}_{NPH}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}) - P \det \mathbf{C} + f(\dot{\mathbf{C}}) \quad (4.2.7)$$

te zijn, waarbij f een voldoende gladde functie is, zodat de afgeleiden van deze functie kunnen berekend worden.

Voor verdere berekeningen is het handiger om over te gaan naar het referentiekader waarbinnen de coördinaten $\{\{\mathbf{s}_i\}_{i=1}^n, \mathbf{C}\}$ onafhankelijk zijn. In dat geval wordt de Lagrangiaan:

$$\mathcal{L}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \dot{\mathbf{s}}^n, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{2} \frac{d}{dt} (\mathbf{C}\mathbf{s}_i)^T \frac{d}{dt} (\mathbf{C}\mathbf{s}_i) - \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) - P \det \mathbf{C} + f(\dot{\mathbf{C}}). \quad (4.2.8)$$

Het is duidelijk dat deze transformatie de Lagrangiaan in eerste instantie lijkt te bemoeilijken. Inderdaad, de tijdsafgeleide wordt immers, indien volledig uitgewerkt:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dt} (\mathbf{C}\mathbf{s}_i) \right]^2 &= (\mathbf{C}\dot{\mathbf{s}}_i + \dot{\mathbf{C}}\mathbf{s}_i) \cdot (\mathbf{C}\dot{\mathbf{s}}_i + \dot{\mathbf{C}}\mathbf{s}_i) \\ &= \sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \sum_{\rho=1}^3 (C_{\mu\nu}\dot{s}_{i\nu} + \dot{C}_{\mu\nu}s_{i\nu})(C_{\mu\rho}\dot{s}_{i\rho} + \dot{C}_{\mu\rho}s_{i\rho}) \\ &= \dot{s}_i^T \mathbf{C}^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{s}}_i + \dot{s}_i^T \mathbf{C}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_i^T \dot{\mathbf{C}}^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{s}}_i + \mathbf{s}_i^T \dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{s}_i \\ &= \dot{s}_i^T \mathbf{C}^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{s}}_i + 2\dot{s}_i^T \mathbf{C}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_i^T \dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{s}_i. \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Deze moeilijkheid kan omzeild worden door aan te nemen dat de roosterparameters \mathbf{C} minder snel fluctueren dan de fractionele posities van de atomen \mathbf{s}^n [49], en dat dus enkel de eerste term in bovenstaande expansie behouden blijft. Deze aanname is des te correcter naarmate het aantal atomen in de eenheidscel vergroot. Immers, indien de celparameters wijzigen terwijl de fractionele posities constant blijven, wijzigen ook de absolute posities van de atomen in de eenheidscel. Aangezien voor de bepaling van de massa W die geassocieerd wordt met deze

beweging de collectieve massa's van alle atomen dient in beschouwing genomen te worden, lijkt het intuïtief correct om te stellen dat $W \gg m_i, \forall i$, en dat dus $\|\dot{\mathbf{C}}\mathbf{s}_i\| \ll \|\mathbf{C}\dot{\mathbf{s}}_i\|, \forall i$. Bijgevolg wordt als Lagrangiaan ondersteld:

$$\mathcal{L}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \dot{\mathbf{s}}^n, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{C}^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{s}}_i}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) - P \det \mathbf{C} + f(\dot{\mathbf{C}}). \quad (4.2.10)$$

Met behulp van deze Lagrangiaan kunnen nu de toegevoegde impulsen bepaald worden:

$$\mathbf{p}_{s,i} = \nabla_{\dot{\mathbf{s}}_i} \mathcal{L}_{NPH} = m_i \mathbf{C}^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{s}}_i \cong m_i \mathbf{C}^T \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (4.2.11)$$

en

$$\mathbf{p}_C = \frac{\partial \mathcal{L}_{NPH}}{\partial \dot{\mathbf{C}}} = \frac{\partial f}{\partial \dot{\mathbf{C}}}, \quad (4.2.12)$$

waarbij de laatste gelijkheid in vergelijking (4.2.11) slechts bij dezelfde benadering $\|\dot{\mathbf{C}}\mathbf{s}_i\| \ll \|\mathbf{C}\dot{\mathbf{s}}_i\|$ geldt. De bijhorende Hamiltoniaan wordt dan gegeven door:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \mathbf{p}_s^n, \mathbf{C}, \mathbf{p}_C) &= \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_{s,i} \cdot \dot{\mathbf{s}}_i + \mathbf{p}_C : \dot{\mathbf{C}} - \mathcal{L}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \dot{\mathbf{s}}^n, \mathbf{C}, \dot{\mathbf{C}}) \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^T \mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i}}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) \\ &\quad + P \det \mathbf{C} + \mathbf{p}_C : \dot{\mathbf{C}}(\mathbf{C}, \mathbf{p}_C) - f(\dot{\mathbf{C}}(\mathbf{C}, \mathbf{p}_C)), \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

waarbij $\mathbf{A} : \mathbf{B}$ het inwendig matrixproduct van de twee matrices \mathbf{A} en \mathbf{B} voorstelt:

$$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} A_{\mu\nu} B_{\mu\nu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} A_{\nu\mu}^T B_{\mu\nu} = \text{Tr}(\mathbf{A}^T \mathbf{B}) = \text{Tr}(\mathbf{A} \mathbf{B}^T). \quad (4.2.14)$$

De meest voor de hand liggende definitie voor de nog onbekende functie f is gebaseerd op de kinetische term voor de originele coördinaten, waarvoor de bijdrage van het i -de deeltje gegeven wordt door

$$\mathcal{K}_i = \frac{1}{2} m_i \sum_{\mu=1}^3 \dot{r}_{i\mu}^2. \quad (4.2.15)$$

De logische uitbreiding voor de kinetische energie van de eenheidscel, eveneens voorgesteld door Parrinello en Rahman [47], wordt dan gegeven door:

$$f(\dot{\mathbf{C}}) = \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}}) = \frac{1}{2} W \sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \dot{C}_{\mu\nu}^2, \quad (4.2.16)$$

waarbij W een nog te bepalen massa is horende bij de beweging van de eenheidsceltensor, die bovendien eveneens uitgedrukt wordt in kilogram. Hierbij vindt men dan als toegevoegde impuls:

$$p_{C_{\mu\nu}} = \frac{\partial \mathcal{L}_{NPH}}{\partial \dot{C}_{\mu\nu}} = W \dot{C}_{\mu\nu} \Rightarrow \mathbf{p}_C = W \dot{\mathbf{C}}. \quad (4.2.17)$$

De bijhorende Hamiltoniaan wordt dus:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \mathbf{p}_s^n, \mathbf{C}, \mathbf{p}_C) &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^T \mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i}}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) \\ &\quad + \frac{1}{2W} \text{Tr}(\mathbf{p}_C^T \mathbf{p}_C) + P \det \mathbf{C}. \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

De bewegingsvergelijkingen afgeleid uit deze Hamiltoniaan worden dan:

$$\frac{d\mathbf{s}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_{s,i}} \mathcal{H}_{NPH} = \mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1} \frac{\mathbf{p}_{s,i}}{m_i}; \quad (4.2.19)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_{s,i}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{H}_{NPH} = -\nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}); \quad (4.2.20)$$

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{NPH}}{\partial \mathbf{p}_C} = \frac{\mathbf{p}_C}{W}; \quad (4.2.21)$$

en

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_C}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{NPH}}{\partial \mathbf{C}} \\ &= -\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^T}{2m_i} \frac{\partial (\mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1})}{\partial \mathbf{C}} \mathbf{p}_{s,i} - \frac{\partial \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j})}{\partial \mathbf{C}} - P [\mathbf{C}^{-1}]^T \det \mathbf{C}. \end{aligned} \quad (4.2.22)$$

Nu is

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial C_{\mu\nu}} \sum_{i=1}^n \mathcal{K}_i &= -\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^T}{2m_i} \frac{\partial (\mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1})}{\partial C_{\mu\nu}} \mathbf{p}_{s,i} \\ &= -\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^T}{m_i} \frac{\partial \mathbf{C}^{-1}}{\partial C_{\mu\nu}} [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \kappa, \lambda} \frac{1}{m_i} p_{s,i,\alpha} [\mathbf{C}^{-1}]_{\alpha\beta} \frac{\partial C_{\beta\gamma}}{\partial C_{\mu\nu}} [\mathbf{C}^{-1}]_{\gamma\kappa} [\mathbf{C}^{-1}]_{\lambda\kappa} p_{s,i,\lambda} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha, \kappa, \lambda} \frac{1}{m_i} p_{s,i,\alpha} [\mathbf{C}^{-1}]_{\alpha\mu} [\mathbf{C}^{-1}]_{\nu\kappa} [\mathbf{C}^{-1}]_{\lambda\kappa} p_{s,i,\lambda} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \left[[\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right]_{\mu} \left[\mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right]_{\nu} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \left[\left([\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right) \otimes \left(\mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right) \right]_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (4.2.23)$$

met \otimes het uitwendig product ($\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \mathbf{ab}^T$ voor vectoren \mathbf{a}, \mathbf{b}), en waarbij in de overgang naar de derde lijn gebruikgemaakt is van de matrixidentiteit

$$\frac{d\mathbf{A}^{-1}}{dx} = -\mathbf{A}^{-1} \frac{d\mathbf{A}}{dx} \mathbf{A}^{-1}. \quad (4.2.24)$$

Met behulp van de definitie van de eenheidseltensor in de reciproque ruimte \mathbf{G} , gedefinieerd volgens

$$\mathbf{C}^T \mathbf{G} = \mathbf{1} \Rightarrow \mathbf{G} = [\mathbf{C}^T]^{-1}, \quad (4.2.25)$$

en de verbanden afgeleid in Appendix C kan vergelijking (4.2.22) nog herschreven worden tot:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{p}_C}{dt} &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \left([\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right) \otimes \left(\mathbf{C}^{-1} [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right) - (\mathbf{\Xi} + P(\det \mathbf{C}) \mathbf{1})^T \mathbf{G} \\ &= \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \left([\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right) \otimes \left([\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} \right) - \mathbf{\Xi} - PV\mathbf{1} \right)^T \mathbf{G}.\end{aligned}\quad (4.2.26)$$

Hierbij is de interne viriaaltensor $\mathbf{\Xi}$ ingevoerd, in Appendix C componentsgewijs gedefinieerd als [50]:

$$\Xi_{\mu\nu} = \sum_{i \leq j} \sum_n (r_{j,\mu} - r_{i,\mu} + R_{n,\mu}) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\nu}}. \quad (4.2.27)$$

In deze appendix zijn eveneens de hier gebruikte symbolen uitgeklaard. Om de bewegingsvergelijkingen te kennen in de basis $\{\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^n, \mathbf{C}\}$, kan gebruikgemaakt worden van transformatie (4.2.2) en de benadering van vergelijking (4.2.11) om nieuwe impulsen \mathbf{p}'_i te definiëren:

$$\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cong [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} = \mathbf{G} \mathbf{p}_{s,i} \Rightarrow \mathbf{p}'_i = [\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{p}_{s,i} = \mathbf{G} \mathbf{p}_{s,i}. \quad (4.2.28)$$

De transformatie van \mathbf{p}_i naar \mathbf{p}'_i kan ook hier gezien worden als een transformatie van virtuele variabelen naar reële variabelen, zoals in het voorgaande hoofdstuk. Deze transformatie herleidt de Hamiltoniaan tot een behouden grootheid:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{NPH}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n, \mathbf{C}, \mathbf{p}_C) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}) + \frac{1}{2W} \text{Tr}(\mathbf{p}_C^T \mathbf{p}_C) + P \det \mathbf{C}, \quad (4.2.29)$$

en herleidt de bewegingsvergelijkingen (4.2.19–4.2.22) tot:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{C}\mathbf{s}_i) = \dot{\mathbf{C}}\mathbf{s}_i + \mathbf{C}\dot{\mathbf{s}}_i = \frac{\mathbf{p}_C}{W} \mathbf{s}_i + \mathbf{C}\mathbf{G}^T \mathbf{G} \frac{\mathbf{p}_{s,i}}{m_i} = \frac{\mathbf{p}_C}{W} \mathbf{G}^T \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (4.2.30)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} &= \frac{d}{dt}(\mathbf{G}\mathbf{p}_{s,i}) \\ &= \dot{\mathbf{G}}\mathbf{p}_{s,i} + \mathbf{G}\dot{\mathbf{p}}_{s,i} \\ &= -\mathbf{G}\dot{\mathbf{C}}^T \mathbf{G}\mathbf{p}_{s,i} - \mathbf{G}\nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{V}(\mathbf{C}\{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) \\ &= -\mathbf{G} \frac{\mathbf{p}_C^T}{W} \mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j});\end{aligned}\quad (4.2.31)$$

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_C}{W}; \quad (4.2.32)$$

en

$$\frac{d\mathbf{p}_C}{dt} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i \otimes \mathbf{p}'_i}{m_i} - \mathbf{\Xi} - PV\mathbf{1} \right)^T \mathbf{G} = (\mathbf{P}_{\text{int}} - P\mathbf{1})^T V\mathbf{G}, \quad (4.2.33)$$

waarbij in de laatste vergelijking de inwendige druktensor gedefinieerd is als

$$\mathbf{P}_{\text{int}} = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i \otimes \mathbf{p}'_i}{m_i} - \Xi \right]. \quad (4.2.34)$$

Deze bewegingsvergelijkingen kunnen nog vereenvoudigd worden indien enkel isotrope cel-fluctuaties mogelijk zijn, die volledig beschreven kunnen worden door één variabele, bijvoorbeeld het totaal volume. In dat geval is eenvoudigweg $\mathbf{C} = V$, en wordt een analoge functie $f(\dot{V}) = W\dot{V}^2/2$ als geassocieerde kinetische energie gekozen. Bemerk dat de hier ingevoerde 'massa' W de eenheid $\text{kg}\cdot\text{m}^{-4}$ bezit, in tegenstelling tot de massa W in vergelijking (4.2.16). Onderstelt men eveneens een kubische eenheidscel, zo dat

$$\mathbf{r}_i = V^{1/3} \mathbf{s}_i, \quad (4.2.35)$$

dan vindt men:

$$\mathcal{L}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \dot{\mathbf{s}}^n, V, \dot{V}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i V^{2/3} \dot{\mathbf{s}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(V^{1/3} \{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) + \frac{W\dot{V}^2}{2} - PV. \quad (4.2.36)$$

In deze afleiding is opnieuw de tijdsafhankelijkheid van V verwaarloosd ten opzichte van de tijdsafhankelijkheid van de fractionele coördinaten. Verder is:

$$\mathbf{p}_{s,i} = \nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{L}_{NPH} = m_i V^{2/3} \dot{\mathbf{s}}_i, \quad (4.2.37)$$

en

$$p_V = \frac{\partial \mathcal{L}_{NPH}}{\partial \dot{V}} = W\dot{V}. \quad (4.2.38)$$

Dit leidt dan tot de Hamiltoniaan

$$\mathcal{H}_{NPH}(\mathbf{s}^n, \mathbf{p}_s^n, V, p_V) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^2}{2m_i V^{2/3}} + \mathcal{V}(V^{1/3} \{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) + \frac{p_V^2}{2W} + PV. \quad (4.2.39)$$

De bewegingsvergelijkingen horende bij deze Hamiltoniaan worden:

$$\frac{d\mathbf{s}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_{s,i}} \mathcal{H}_{NPH} = \frac{\mathbf{p}_{s,i}}{m_i V^{2/3}}; \quad (4.2.40)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_{s,i}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{H}_{NPH} = -\nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{V}(V^{1/3} \{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}); \quad (4.2.41)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{NPH}}{\partial p_V} = \frac{p_V}{W}; \quad (4.2.42)$$

en

$$\frac{dp_V}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{NPH}}{\partial V} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^2}{m_i V^{5/3}} - \frac{\partial \mathcal{V}(V^{1/3} \{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j})}{\partial V} - P. \quad (4.2.43)$$

Deze laatste vergelijking kan nu nog uitgewerkt worden. Zoals aangetoond in Appendix C, geldt er:

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial V} = \frac{1}{3V} \text{Tr } \Xi, \quad (4.2.44)$$

en dus is:

$$\frac{dp_V}{dt} = \frac{1}{V} \left[\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{s,i}^2}{m_i V^{2/3}} - \frac{1}{3} \text{Tr } \Xi - PV \right]. \quad (4.2.45)$$

Opnieuw omzetten naar de basiscoördinaten $\{\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^n, V\}$ levert dan, met

$$\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cong m_i V^{1/3} \dot{\mathbf{s}}_i = \frac{\mathbf{p}_{s,i}}{V^{1/3}} \Rightarrow \mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_{s,i}}{V^{1/3}} \quad (4.2.46)$$

en $\mathbf{r}_i = V^{1/3} \mathbf{s}_i$, dat:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{d}{dt}(V^{1/3} \mathbf{s}_i) = \frac{1}{3V^{2/3}} \dot{V} \mathbf{s}_i + V^{1/3} \dot{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{3V} \frac{p_V}{W} \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (4.2.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{p}_{s,i}}{V^{1/3}} \right) \\ &= -\frac{1}{3} \dot{V} \frac{\mathbf{p}_{s,i}}{V^{4/3}} + \frac{\dot{\mathbf{p}}_{s,i}}{V^{1/3}} \\ &= -\frac{1}{3V} \frac{p_V}{W} \mathbf{p}'_i - \frac{1}{V^{1/3}} \nabla_{\mathbf{s}_i} \mathcal{V}(V^{1/3} \{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i\}_{i,j}) \\ &= -\frac{1}{3V} \frac{p_V}{W} \mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}); \end{aligned} \quad (4.2.48)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{p_V}{W}; \quad (4.2.49)$$

en

$$\frac{dp_V}{dt} = \frac{1}{V} \left[\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} - \frac{1}{3} \text{Tr } \Xi - PV \right] = P_{\text{int}} - P. \quad (4.2.50)$$

Hierbij is de scalaire druk P_{int} gedefinieerd als

$$P_{\text{int}} = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} - \frac{1}{3V} \text{Tr } \Xi = \frac{1}{3} \text{Tr } \mathbf{P}_{\text{int}}. \quad (4.2.51)$$

Met behulp van de hier afgeleide bewegingsvergelijkingen – waarbij de scalaire bewegingsvergelijkingen overeenstemmen met de eerste suggestie van Hoover [29] – kunnen onder andere de verschillende fasetransities in nikkel correct voorspeld worden [51]. Echter, zoals Hoover zelf opmerkte, genereren deze bewegingsvergelijkingen de partitiefunctie in het isenthalpisch-isobaar ensemble tot op een factor $1/V$ verschil [52]. Voor grote systemen verdwijnt dit verschil; voor kleinere systemen dient men expliciet over te gaan naar het massamiddelpuntsstelsel voor het bepalen van de coördinaten, zodat het correcte alternatief voor vergelijking (4.2.30) gegeven wordt door:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_C}{W} \mathbf{G}^T (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}) + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}. \quad (4.2.52)$$

Vergelijkingen (4.2.31–4.2.33) blijven ongewijzigd onder deze transformatie van referentiestelsel. Ook voor de scalaire bewegingsvergelijkingen dient eenzelfde stelseltransformatie doorgevoerd te worden.

Hoewel deze bewegingsvergelijkingen nu het correcte ensemble beschrijven, werd door Wentz-covitch opgemerkt dat er niet-fysische artefacten optreden bij deze Lagrangiaan [48]. Deze problemen werden later verder uitgediept werd door Lill en Broughton [53], en worden in de volgende paragraaf behandeld.

4.2.3 Correctie voor modulaire invariantie

Om het probleem dat optreedt bij voorgaande bewegingsvergelijkingen te openbaren, is het handig als voorbeeld een tweedimensionaal vierkant rooster te beschouwen. Dit rooster, beschouwd op een willekeurig tijdstip, kan op een eerste wijze voorgesteld worden met behulp van de vectoren $\mathbf{a} = (L, 0)$ en $\mathbf{b} = (0, L)$, zodat

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} L & 0 \\ 0 & L \end{bmatrix}. \quad (4.2.53)$$

Zij nu op dit tijdstip $\dot{\mathbf{a}} = (\delta, 0)$ en $\dot{\mathbf{b}} = (0, \delta)$, zo dat

$$\dot{\mathbf{C}} = \begin{bmatrix} \delta & 0 \\ 0 & \delta \end{bmatrix}. \quad (4.2.54)$$

In dat geval wordt de bijdrage van de celfluctuatie tot de energie in vergelijking (4.2.16) gegeven door $f(\dot{\mathbf{C}}) = W\delta^2$. Echter, niets verhindert de keuze van een andere conventionele eenheidscel, bijvoorbeeld zo dat $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$, en $\mathbf{b}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ (bemerkt dat de determinant van de bijhorende transformatiematrix één bedraagt). In dat geval komt er:

$$\mathbf{C}' = \begin{bmatrix} L & L \\ 0 & L \end{bmatrix} \quad \text{en} \quad \dot{\mathbf{C}}' = \begin{bmatrix} \delta & \delta \\ 0 & \delta \end{bmatrix}. \quad (4.2.55)$$

Dit leidt tot een energiebijdrage in vergelijking (4.2.16) van $f(\dot{\mathbf{C}}) = 3W\delta^2/2$. Dit betekent dus dat de dynamica van het systeem afhangt van de keuze van de eenheidscel van het systeem, hetgeen niet gewenst is.

Dit is slechts één voorbeeld van een meer algemeen gebrek aan noodzakelijke invariantie. Zij \mathbf{M} een constante matrix van gehele getallen, met $\det \mathbf{M} = 1$ (dit verzekert dat het volume van de eenheidscel ongewijzigd blijft onder deze transformatie), die de celtensor \mathbf{C} transformeert tot $\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{M}$. Aangezien over het algemeen

$$\text{Tr}(\dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}}) \neq \text{Tr}(\mathbf{M}^T \dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{M}) = \text{Tr}(\dot{\mathbf{C}}'^T \dot{\mathbf{C}}'), \quad (4.2.56)$$

zal de waarde van $f(\dot{\mathbf{C}})$ afhangen van de keuze van de celtensor.

Opdat deze afhankelijkheid van de initiële keuze van de celtensor op de Lagrangiaan en de bijhorende Hamiltoniaan geëlimineerd zou worden, kan de celtensor \mathbf{C} genormaliseerd worden met behulp van zijn initiële waarde. Definieer hierbij de tensor \mathbf{N} volgens

$$\mathbf{C} = \mathbf{N}\mathbf{C}_0 \Rightarrow \mathbf{N} = \mathbf{C}\mathbf{C}_0^{-1}, \quad (4.2.57)$$

waarbij $\mathbf{C}_0 = \mathbf{C}(t_0)$. In het geval dat de celvormingen elastisch blijven, is \mathbf{N} gerelateerd aan de rektensor ε volgens [54]:

$$\mathbf{N} = \mathbf{1} + \varepsilon \Rightarrow \mathbf{C} = (\mathbf{1} + \varepsilon)\mathbf{C}_0. \quad (4.2.58)$$

Van zodra echter celvervormingen buiten het elastische regime beschouwd worden – waarbij de energiebijdrage niet meer kwadratisch afhangt van de verplaatsing – geldt deze laatste fysische interpretatie niet meer.

Met behulp van de tensor \mathbf{N} kan nu een nieuwe set coördinaten \mathbf{q}_i gedefinieerd worden, zo dat $\mathbf{r}_i = \mathbf{N}\mathbf{q}_i$. Op deze manier wordt de tijdsverandering van \mathbf{r}_i gescheiden in een verandering ten gevolge van de celtensor, bevat in \mathbf{N} , en ten gevolge van de atomaire beweging \mathbf{q}_i . De eenheidscltensor in de reciproque ruimte, gegeven in vergelijking (4.2.25), wordt nu:

$$\mathbf{G} = [(\mathbf{N}\mathbf{C}_0)^T]^{-1} = [\mathbf{N}^T]^{-1}[\mathbf{C}_0^T]^{-1}. \quad (4.2.59)$$

Met behulp van deze nieuwe variabelen transformeert de Lagrangiaan (4.2.10) tot:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{NPH}(\mathbf{q}^n, \dot{\mathbf{q}}^n, \mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}) &= \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{\mathbf{q}}_i^T \mathbf{N}^T \mathbf{N} \dot{\mathbf{q}}_i}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{N}\{\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i\}_{i,j}) \\ &\quad + \frac{W}{2} \text{Tr}(\mathbf{N}^T \dot{\mathbf{N}}) - P \det(\mathbf{N}\mathbf{C}_0). \end{aligned} \quad (4.2.60)$$

Bemerk hierbij dat in de eerste term opnieuw de tijdsvariatie van de celtensor, bevat in $\dot{\mathbf{N}}$, verwaarloosd is ten opzichte van de atomaire beweging $\dot{\mathbf{q}}_i$ – dit is dezelfde aanname als in vergelijking (4.2.9). De gewijzigde derde term is nu wel invariant onder modulaire transformaties, aangezien de transformatie $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{M}$ de tensor $\mathbf{N} = \mathbf{C}\mathbf{C}_0^{-1}$ niet wijzigt.

De toegevoegde impulsen van de grootheden \mathbf{q}_i en \mathbf{N} worden gegeven door:

$$\mathbf{p}_{q,i} = \nabla_{\dot{\mathbf{q}}_i} \mathcal{L}_{NPH} = m_i \mathbf{N}^T \mathbf{N} \dot{\mathbf{q}}_i, \quad (4.2.61)$$

en

$$\mathbf{p}_N = \frac{\partial \mathcal{L}_{NPH}}{\partial \dot{\mathbf{N}}} = W \dot{\mathbf{N}}. \quad (4.2.62)$$

Dit levert dan als Hamiltoniaan:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NPH}(\mathbf{q}^n, \mathbf{p}_{q,i}^n, \mathbf{N}, \mathbf{p}_N) &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{q,i}^T \mathbf{N}^{-1} [\mathbf{N}^T]^{-1} \mathbf{p}_{q,i}}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{N}\{\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i\}_{i,j}) \\ &\quad + \frac{1}{2W} \text{Tr}(\mathbf{p}_N^T \mathbf{p}_N) + P \det(\mathbf{N}\mathbf{C}_0). \end{aligned} \quad (4.2.63)$$

De bewegingsvergelijkingen in het iso-enthalpisch-isobaar ensemble worden dan:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_{q,i}} \mathcal{H}_{NPH} = \mathbf{N}^{-1} [\mathbf{N}^T]^{-1} \frac{\mathbf{p}_{q,i}}{m_i}, \quad (4.2.64)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_{q,i}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{q}_i} \mathcal{H}_{NPH} = -\nabla_{\mathbf{q}_i} \mathcal{V}(\mathbf{N}\{\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i\}_{i,j}); \quad (4.2.65)$$

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{NPH}}{\partial \mathbf{p}_N} = \frac{\mathbf{p}_N}{W}, \quad (4.2.66)$$

en

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_N}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{NPH}}{\partial \mathbf{N}} \\ &= -\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{q,i}^T}{2m_i} \frac{\partial \mathbf{N}^{-1} [\mathbf{N}^T]^{-1}}{\partial \mathbf{N}} \mathbf{p}_{q,i} - \frac{\partial \mathcal{V}(\mathbf{N}\{\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i\}_{i,j})}{\partial \mathbf{N}} - P[\mathbf{N}^{-1}]^T \det(\mathbf{N}\mathbf{C}_0). \end{aligned} \quad (4.2.67)$$

Met behulp van een resultaat uit Appendix C, namelijk dat

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{N}} = \mathbf{\Xi}^T [\mathbf{N}^{-1}]^T, \quad (4.2.68)$$

en gebruikmakende van de afleiding van vergelijking (4.2.26), met \mathbf{C} vervangen door \mathbf{N} en \mathbf{p}_s door \mathbf{p}_q , herschrijft vergelijking (4.2.67) zich nog tot

$$\frac{d\mathbf{p}_N}{dt} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \left([\mathbf{N}^T]^{-1} \mathbf{p}_{q,i} \right) \otimes \left([\mathbf{N}^T]^{-1} \mathbf{p}_{q,i} \right) - \mathbf{\Xi} - PV\mathbf{1} \right)^T [\mathbf{N}^{-1}]^T. \quad (4.2.69)$$

Net zoals in de bewegingsvergelijkingen van Parrinello en Rahman kan men de bekomen resultaten nog transformeren naar het coördinatensysteem $\{\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^n, \mathbf{N}\}$. Gebruikmakende van $\mathbf{r}_i = \mathbf{N}\mathbf{q}_i$, $\mathbf{p}'_i = [\mathbf{N}^T]^{-1} \mathbf{p}_{q,i}$ en de definitie van de inwendige druktensor uit vergelijking (4.2.34) herleiden vergelijkingen (4.2.64–4.2.67) zich tot:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{d}{dt} [\mathbf{N}\mathbf{q}_i] = \dot{\mathbf{N}}\mathbf{q}_i + \mathbf{N}\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_N}{W} \mathbf{q}_i + [\mathbf{N}^T]^{-1} \frac{\mathbf{p}_{q,i}}{m_i} = \frac{\mathbf{p}_N}{W} \mathbf{N}^{-1} \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (4.2.70)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} &= \frac{d}{dt} [[\mathbf{N}^T]^{-1} \mathbf{p}_{q,i}] \\ &= -[\mathbf{N}^T]^{-1} \dot{\mathbf{N}}^T [\mathbf{N}^T]^{-1} \mathbf{p}_{q,i} + [\mathbf{N}^T]^{-1} \dot{\mathbf{p}}_{q,i} \\ &= -[\mathbf{N}^T]^{-1} \frac{\mathbf{p}_N^T}{W} \mathbf{p}'_i - [\mathbf{N}^T]^{-1} \nabla_{\mathbf{q}_i} \mathcal{V}(\mathbf{N}\{\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i\}_{i,j}) \\ &= -[\mathbf{N}^T]^{-1} \frac{\mathbf{p}_N^T}{W} \mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}); \end{aligned} \quad (4.2.71)$$

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_N}{W}; \quad (4.2.72)$$

en

$$\frac{d\mathbf{p}_N}{dt} = (\mathbf{P}_{\text{int}} - P\mathbf{1})^T V[\mathbf{N}^{-1}]^T. \quad (4.2.73)$$

Aangezien deze bewegingsvergelijkingen identiek zijn aan vergelijkingen (4.2.30–4.2.33) bekomen met de Lagrangiaan van Parrinello en Rahman, mits vervanging van de celtensor \mathbf{C} door zijn ‘genormaliseerde’ variant $\mathbf{N} = \mathbf{C}\mathbf{C}_0^{-1}$, worden de bewegingsvergelijkingen in het geval dat enkel isotrope volumeveranderingen mogelijk zijn dus nog steeds gegeven door vergelijkingen (4.2.47–4.2.50). Ook hier dient een overgang naar het massamiddelpuntsstelsel doorgevoerd te worden in de updatevergelijking voor de posities opdat de correcte partitiefunctie bekomen wordt, zoals verklaard in de tekst voorafgaand aan vergelijking (4.2.52).

4.2.4 Uitbreiding bij afwezigheid van externe krachten

In voorgaande paragraaf werd de genormaliseerde eenheidscltensoren $\mathbf{N} = \mathbf{C}\mathbf{C}_0^{-1}$ ingevoerd, waarvoor $\det \mathbf{N} = 1$ in de initiële configuratie. Vermits dit niet a priori geldt voor de overige tijdstippen (en voor deze overige tijdstippen zelfs enkel voldaan is als het volume V niet wijzigt), is het logischer om dit volume expliciet uit de eenheidscltensoren te transformeren. Hiervoor werd door Martyna *et al.* de tensor \mathbf{h} ingevoerd [44], gedefinieerd als

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{C}}{V^{1/3}} = \frac{\mathbf{C}}{(\det \mathbf{C})^{1/3}} \Rightarrow \mathbf{C} = V^{1/3} \mathbf{h}, \quad (4.2.74)$$

zo dat $\mathbf{r} = \mathbf{C}\mathbf{s} = V^{1/3} \mathbf{h}\mathbf{s}$. Op deze manier is dus op ieder tijdstip $\det \mathbf{h} = 1$, waardoor hier nu echt sprake is van een genormaliseerde eenheidscltensoren.

Naast deze genormaliseerde eenheidscltensoren kan een bijhorende impuls \mathbf{p}_g gedefinieerd worden, volgens

$$\mathbf{p}_g = W\dot{\mathbf{C}}\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{p}_C\mathbf{C}^{-1} \Rightarrow \mathbf{p}_C = \mathbf{p}_g\mathbf{C} = V^{1/3} \mathbf{p}_g\mathbf{h}. \quad (4.2.75)$$

Deze nieuwe definitie heeft als voordeel dat de volumeverandering van de eenheidsclt volledig bevat is in het spoor van deze tensor. Inderdaad:

$$\text{Tr } \mathbf{p}_g = \sum_{\mu,\nu} W\dot{C}_{\mu\nu}[C^{-1}]_{\nu\mu} = \frac{W}{\det \mathbf{C}} \sum_{\mu,\nu} \dot{C}_{\mu\nu} \frac{d \det \mathbf{C}}{dC_{\mu\nu}} = W \frac{d \ln \det \mathbf{C}}{dt} = W \frac{d \ln V}{dt}. \quad (4.2.76)$$

Indien men slechts geïnteresseerd is in de verandering van het volume, dient men dus enkel de drie elementen op de diagonaal van \mathbf{p}_g te beschouwen.

Vertrekkende van de bewegingsvergelijkingen (4.2.30–4.2.33), bekomt men na doorvoeren van de transformaties (4.2.74–4.2.75) de bewegingsvergelijkingen

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_g}{W} \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (4.2.77)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = -\frac{\mathbf{p}_g^T}{W} \mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}); \quad (4.2.78)$$

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_g\mathbf{C}}{W}; \quad (4.2.79)$$

en

$$\frac{d\mathbf{p}_g}{dt} = (\mathbf{P}_{\text{int}} - P\mathbf{1})^T V[\mathbf{C}^T]^{-1} \mathbf{C}^{-1} - \frac{\mathbf{p}_g\mathbf{p}_g}{W}. \quad (4.2.80)$$

Hoewel de eerste drie bewegingsvergelijkingen op deze manier eenvoudiger te implementeren worden, bemoeilijkt de eerste term in de vierde bewegingsvergelijking de implementatie. Bovendien werd opgemerkt dat deze bewegingsvergelijkingen, net zoals de vergelijkingen (4.2.30–4.2.33) en (4.2.70–4.2.73) uitgedrukt in het massamiddelpuntsstelsel, falen in het geval er geen externe krachten aanwezig zijn [44]. In dat geval is immers \mathbf{r}_{cm} een constante van de beweging, waardoor de overige coördinaten niet langer lineair onafhankelijk zijn. Dit zorgt dan opnieuw voor een incorrect aantal vrijheidsgraden in de partitiefunctie, hetgeen van belang is bij kleinere systemen. Merk hierbij op dat een analoog probleem optrad bij de introductie van

de enkelvoudige thermostaat, en er daardoor diende overgegaan te worden tot een volledige thermostaatketen.

Het probleem hier kan verholpen worden mits introductie van nieuwe bewegingsvergelijkingen [44], die, hoewel ze niet afgeleid zijn uit een Hamiltoniaan, uiteraard sterk gebaseerd zijn op vergelijkingen (4.2.77–4.2.80) – enkel de updatevergelijkingen voor de veralgemeende impulsen wijzigen:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_g}{W} \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (4.2.81)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = -\frac{\mathbf{p}_g}{W} \mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}) - \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}_g}{W} \mathbf{p}'_i; \quad (4.2.82)$$

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_g \mathbf{C}}{W}; \quad (4.2.83)$$

en

$$\frac{d\mathbf{p}_g}{dt} = (\mathbf{P}_{\text{int}} - P\mathbf{1})V + \left[\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} \right] \mathbf{1}. \quad (4.2.84)$$

Ten opzichte van de bewegingsvergelijkingen (4.2.77–4.2.80) krijgt de volumeverandering $\text{Tr } \mathbf{p}_g$ een belangrijker aandeel bij het updaten van de impulsen \mathbf{p}'_i , en wordt de laatste vergelijking mee gecorrigeerd om nog steeds te voldoen aan de correcte bemonstering. Bemerkt eveneens dat de bijgevoegde termen omgekeerd evenredig zijn met het aantal vrijheidsgraden in het systeem, en alzo weinig effect hebben voor grote systemen. In volgende paragraaf zullen deze bewegingsvergelijkingen aangevuld worden met een thermostaatketen, en aangetoond worden dat de zo bekomen vergelijkingen correct het NPT –ensemble bemonsteren. Dit toont dan meteen aan dat bovenstaande bewegingsvergelijkingen het NPH –ensemble beschrijven.

Bij deze bewegingsvergelijkingen hoort de behouden grootheid

$$\tilde{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}'_i, \mathbf{C}, \mathbf{p}_g) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}) + \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g \mathbf{p}'_g)}{2W} + P \det \mathbf{C}. \quad (4.2.85)$$

Deze behouden grootheid stelt opnieuw geen Hamiltoniaan voor, vermits de bewegingsvergelijkingen (4.2.81–4.2.84) hier niet uit afgeleid zijn. Bemerkt dat ook hier de derde term modulair invariant is: uit vergelijking (4.2.75) volgt meteen:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}'_g{}^T \mathbf{p}'_g &= W^2 [\mathbf{C}'^T]^{-1} \dot{\mathbf{C}}'^T \dot{\mathbf{C}}' \mathbf{C}'^{-1} \\ &= W^2 [\mathbf{C}^T]^{-1} [\mathbf{M}^{-1}]^T \mathbf{M}^T \dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{M} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{C}^{-1} \\ &= W^2 [\mathbf{C}^T]^{-1} \dot{\mathbf{C}}^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \\ &= \mathbf{p}_g{}^T \mathbf{p}_g. \end{aligned} \quad (4.2.86)$$

Hoewel de hier gestipuleerde bewegingsvergelijkingen correct het NPH –ensemble bemonsteren, kunnen er vanwege celrotaties problemen optreden met het interpreteren van de data. Inderdaad, zoals opgemerkt door Nosé en Klein [55], zijn er slechts zes variabelen nodig om een eenheidscel te beschrijven: de lengtes van de drie basisvectoren en de hoeken tussen deze drie vectoren. Aangezien er in de tensoren \mathbf{C} en \mathbf{N} telkens negen parameters aanwezig zijn,

zullen drie ervan niet de vorm van de eenheidscel bepalen, maar de oriëntatie ervan in de ruimte. Aangezien deze oriëntatie de fysische eigenschappen van het systeem niet wijzigt – de keuze van het referentiestelsel is immers vrijblijvend – kunnen deze enkel de interpretatie van het systeem bemoeilijken.

Om deze moeilijkheid te elimineren, zijn er twee opties voor handen, beide gebaseerd op de observatie dat de rotatie van de eenheidscel gedreven wordt door de eventuele asymmetrie van de druktensor \mathbf{P}_{int} . Eliminatie van deze rotaties betekent dus het symmetriseren van \mathbf{P}_{int} , hetzij door invoeren van de gesymmetriseerde interne druk $\tilde{\mathbf{P}}_{\text{int}}$, volgens

$$\tilde{P}_{\text{int},\mu\nu} = \frac{P_{\text{int},\mu\nu} + P_{\text{int},\nu\mu}}{2}, \quad (4.2.87)$$

hetzij door als optredende tensoren bovendriehoeksmatrices te kiezen. Aangezien de algebra van de bovendriehoeksmatrices gesloten is, dienen de bewegingsvergelijkingen (4.2.81–4.2.84) hierbij niet aangepast te worden. In beide gevallen dient de initiële eenheidsceltensor \mathbf{C} gerooteerd te worden voor het begin van de simulatie, zo dat de bekomen celtensor $\mathbf{S} = \mathbf{C}\mathbf{R}$ symmetrisch is. Bemerkt eveneens dat het symmetriseren van deze tensoren ervoor zorgt dat de getransponeerde tensoren in vergelijkingen (4.2.77–4.2.80) vervangen kunnen worden door de originele tensor, en zo nog meer overeenkomst vertonen met de niet-Hamiltoniaanse bewegingsvergelijkingen (4.2.81–4.2.84).

De logische variant van de bewegingsvergelijkingen (4.2.81–4.2.84) indien enkel isotrope volumeveranderingen beschouwd worden voor een d -dimensionale eenheidscel is gegeven door

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}; \quad (4.2.88)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = -\frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}_i}\mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}) - \frac{1}{N_f}\frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{p}'_i; \quad (4.2.89)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV p_\varepsilon}{W}; \quad (4.2.90)$$

en

$$\frac{dp_\varepsilon}{dt} = dV(P_{\text{int}} - P) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i}. \quad (4.2.91)$$

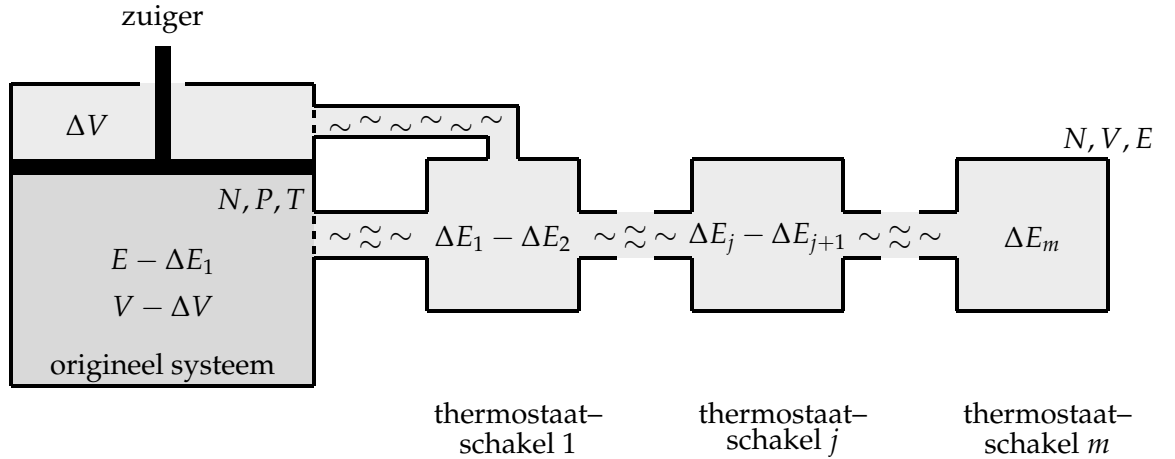
Hierbij is p_ε de impuls toegevoegd aan

$$\varepsilon = \ln \frac{V}{V_0}, \quad (4.2.92)$$

met V_0 het volume van de eenheidscel bij het begin van de simulatie.

4.3 Bewegingsvergelijkingen

In voorgaande paragraaf werden de NPH -bewegingsvergelijkingen opgesteld, enerzijds vertrekkende vanuit de Hamiltoniaanse benadering, anderzijds gebruikmakend van de niet-Hamiltoniaanse aanpak. Voor deze laatste dient nog nagegaan te worden of de voldoende voorwaarde van Hoofdstuk 3.4.2 voldaan is, en de bewegingsvergelijkingen dus bij het ensemble horen.



Figuur 4.5: Visuele voorstelling van het aanleggen van een thermostaatketen met lengte m (lichtgrijs, rechts) en een barostaat (lichtgrijs, links) aan het origineel systeem (donkergrijs). Het origineel systeem wordt gekenmerkt door constante N, P, T , maar een variabele energie $E - \Delta E_1$ en variabel volume $V - \Delta V$.

In deze sectie zullen eerst de NPH -bewegingsvergelijkingen uitgebreid worden tot de isobaar-isotherme bewegingsvergelijkingen, door aan het systeem een thermostaat aan te leggen, zoals besproken in Hoofdstuk 3. Vervolgens zal aangetoond worden dat de zo bekomen bewegingsvergelijkingen het NPT -ensemble bemonsteren, gebruikmakende van de voldoende voorwaarde opgesteld in voorgaand hoofdstuk.

4.3.1 Uitbreiding van de NPH -bewegingsvergelijkingen

De NPH -bewegingsvergelijkingen (4.2.81–4.2.84) kunnen getransformeerd worden tot NPT -bewegingsvergelijkingen door het aanleggen van een thermostaat – net zoals in Hoofdstuk 3 de NVT -bewegingsvergelijkingen volgden uit de NVE -bewegingsvergelijkingen. Dit betekent dat dezelfde procedure als voor het bekomen van vergelijkingen (3.4.31–3.4.36) voor een thermostaatketen met lengte m kan aangewend worden:

- (i) De updatevergelijkingen voor de coördinaten r_i en C blijven ongewijzigd;
- (ii) De variabelen worden getransformeerd naar de reële tijd;
- (iii) De updatevergelijkingen voor de impulsen p'_i en p_g krijgen een extra term $-p'_{\xi,1}/Q_1$, vermenigvuldigd met p'_i , respectievelijk p_g ;
- (iv) De updatevergelijkingen voor de thermostaatketen worden toegevoegd;
- (v) Het aantal vrijheidsgraden van het systeem waarbij de eenheidseltensor van rang d kan wijzigen, is gelijk aan het aantal vrijheidsgraden van het originele systeem N_f , vermeerderd met d^2 , het aantal elementen in de eenheidstensor;
- (vi) De kinetische energie van het systeem waaraan een barostaat is aangelegd, bevat eveneens een barostaatterm.

Deze aanpassingen leveren dan bewegingsvergelijkingen in het isobaar-isotherm ensemble:

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \frac{\mathbf{p}'_g}{W} r'_i + \frac{p'_i}{m_i}, \quad (4.3.1)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = -\frac{\mathbf{p}'_g}{W}\mathbf{p}'_i - \nabla_{\mathbf{r}'_i}\mathcal{V}(\{\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_i\}_{i,j}) - \frac{1}{N_f}\frac{\text{Tr}\mathbf{p}'_g}{W}\mathbf{p}'_i - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1}\mathbf{p}'_i; \quad (4.3.2)$$

$$\frac{d\mathbf{C}'}{dt'} = \frac{\mathbf{p}'_g\mathbf{C}'}{W}; \quad (4.3.3)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_g}{dt'} = (\mathbf{P}_{\text{int}} - P\mathbf{1})V + \left[\frac{1}{N_f}\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} \right] \mathbf{1} - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1}\mathbf{p}'_g; \quad (4.3.4)$$

$$\frac{d\zeta'_j}{dt'} = \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}; \quad (4.3.5)$$

$$\frac{dp'_{\xi,1}}{dt'} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i} + \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g{}^T\mathbf{p}'_g)}{W} - Lk_B T \right] - \frac{p'_{\xi,2}}{Q_2}p'_{\xi,1}; \quad (4.3.6)$$

$$\frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} = \left[\frac{p'_{\xi,j-1}{}^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}}p'_{\xi,j} \quad \text{voor } 1 < j < m; \quad (4.3.7)$$

en

$$\frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} = \frac{p'_{\xi,m-1}{}^2}{Q_{m-1}} - k_B T, \quad (4.3.8)$$

met

$$L = \begin{cases} N_f + d^2 + 1, & \text{indien bemonsterd met constante reële tijdsstap } \Delta t'; \\ N_f + d^2, & \text{indien bemonsterd met constante virtuele tijdsstap } \Delta t. \end{cases} \quad (4.3.9)$$

In de keuze voor L hierboven is aangenomen dat de celtensor gesymmetriseerd is. Indien gekozen wordt voor een bovendriehoekstensor om de celrotaties te elimineren, dient d^2 vervangen te worden door $d(d+1)/2$, aangezien de overige updatevergelijkingen identisch nul worden.

De constante energetische grootte behorende bij deze bewegingsvergelijkingen is

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \mathbf{C}', \mathbf{p}'_g, \zeta'^m, p'_{\xi}{}^m) &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\{\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_i\}_{i,j}) \\ &\quad + \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g{}^T\mathbf{p}'_g)}{2W} + P \det \mathbf{C}' \\ &\quad + \sum_{j=1}^m \frac{p'_{\xi,j}{}^2}{2Q_j} + Lk_B T \zeta'_1 + \sum_{j=2}^m k_B T \zeta'_j, \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

terwijl de energetische grootte die de distributiefunctie bepaalt, gegeven wordt door

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_T(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \mathbf{C}', \mathbf{p}'_g, \zeta'^m, p'_{\xi}{}^m) &= \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\{\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_i\}_{i,j}) \\ &\quad + \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g{}^T\mathbf{p}'_g)}{2W} + P \det \mathbf{C}' \\ &\quad + \sum_{j=1}^m \frac{p'_{\xi,j}{}^2}{2Q_j}. \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Beide grootheden kunnen dus opgesplitst worden in drie delen: de eerste lijn bevat telkens de coördinaten van het originele systeem, de tweede lijn die van de barostaat, en de laatste lijn ten slotte de variabelen die de thermostaat beschrijven.

In de beschrijving hierboven werd ervan uitgegaan dat het origineel systeem, gekoppeld aan de barostaat, en de barostaat zelf samen gekoppeld werden aan eenzelfde thermostaat met lengte m . Dit is echter niet noodzakelijk. Het idee van een netwerk van thermostaatschakels kan ook hier toegepast worden om het origineel systeem en de barostaat aan een verschillende thermostaatketen te koppelen [31]. In dat geval dient in vergelijking (4.3.4) $p'_{\xi,1}/Q_1$ vervangen te worden door een nieuwe thermostaatimpuls $p'_{\kappa,1}/N_1$, dient in vergelijking (4.3.6) de kinetische energie van de barostaat (tweede term tussen haakjes) verwijderd te worden, en krijgt de constante L opnieuw de waarde N_f of $N_f + 1$, naargelang de simulatie. Deze updatevergelijkingen dienen dan verder aangevuld te worden met updatevergelijkingen voor de thermostaat gekoppeld aan de barostaat. Deze zijn identisch gelijk aan vergelijkingen (4.3.5–4.3.8), met ξ' vervangen door κ' , $p'_{\xi,j}$ vervangen door $p'_{\kappa,j}$, en keuze van nieuwe massa's N_j die de Q_j vervangen. Enkel bij de nieuwe vergelijking (4.3.6) dient opgemerkt te worden dat de kinetische energieterm van het originele systeem dient te verdwijnen, en dat de constante L voor de barostaat de waarde d^2 of $d^2 + 1$ aanneemt, met d de dimensie van het systeem. Ook hier dient d^2 vervangen te worden door $d(d + 1)/2$ bij keuze van bovendriehoekstensoren.

Het voordeel van meerdere thermostaatketens is de extra vrijheid in de keuze van Q_j en N_j , die gekozen dienen te worden als functie van de tijdsconstanten in het systeem waaraan de thermostaat aangelegd wordt (hier dus het originele systeem en de barostaat). Aangezien deze systemen niet per se eenzelfde karakteristieke frequenties bezitten, zal een dubbele thermostaatketen dus zorgen voor een snellere convergentie. Ook uitbreidingen naar een thermostaatnetwerk, zoals besproken in Hoofdstuk 3, zijn hier mogelijk.

4.3.2 Bewijs van correctheid

Opdat de voorgestelde bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8), aangevuld met de energetische grootheid (4.3.11), correct het NPT -ensemble zouden bemonsteren, dienen ze te voldoen aan de voorwaarde opgesteld in Hoofdstuk 3.4.2:

$$k_B T \nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} \tilde{\mathcal{H}}_T. \quad (4.3.12)$$

Hierbij is het belangrijk op te merken dat niet alle variabelen uit de geëxtendeerde faseruimte bevat zijn in η . Enkel zij die voorkomen in de grootheid $\tilde{\mathcal{H}}_T$ of noodzakelijk zijn in de updatevergelijkingen komen hier aan bod. Dat dit niet triviaal is, moge blijken uit dit NPT -voorbeeld: in vergelijkingen (4.3.1–4.3.8) komen de n vectoren r'_i en p'_i , de d^2 elementen bevat in \mathbf{C}' en \mathbf{p}'_g , en de $2m$ variabelen in de thermostaatschakels voor, met d de dimensie van het systeem. Echter, van de d^2 variabelen bevat in \mathbf{C}' zijn er slechts d noodzakelijk in de updatevergelijking. Inderdaad, zoals eerder opgemerkt kunnen deze updatevergelijkingen ook geschreven worden met behulp van bovendriehoeksmatrices. In dat geval worden de diagonaalelementen van \mathbf{C}' volgens vergelijking (4.3.3) geüpdatet op basis van de diagonaalelementen van \mathbf{p}'_g en de diagonaalelementen van \mathbf{C}' op een vorig tijdstip. Voor de updatevergelijking is dus slechts kennis van de d diagonaalelementen van \mathbf{C}' vereist. Bovendien komt in de energetische grootheid van vergelijking (4.3.11) enkel de determinant van \mathbf{C}' voor, hetgeen voor een bovendriehoeksmatrix simpelweg het product is van de d diagonaalelementen.

Analoog zullen met de conventie van symmetrische matrices slechts de drie diagonaalelementen van \mathbf{C}' bevat zijn in η . De noodzakelijke termen uit het linkerlid van vergelijking (4.3.12)

zijn dus:

$$\nabla_{r'_i} \cdot \frac{dr'_i}{dt'} = \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W}; \quad (4.3.13)$$

$$\nabla_{p'_i} \cdot \frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} - \frac{d}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} - d \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1}; \quad (4.3.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial C'_{\mu\mu}} \frac{dC'_{\mu\mu}}{dt'} = \frac{p'_{g,\mu\mu}}{W}; \quad (4.3.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial p'_{g,\mu\nu}} \frac{dp'_{g,\mu\nu}}{dt'} = -\frac{p'_{\xi,1}}{Q_1}; \quad (4.3.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi'_j} \frac{d\xi'_j}{dt'} = 0; \quad (4.3.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial p'_{\xi,j}} \frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} = -\frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}}, \quad \text{voor } 1 \leq j < m; \quad (4.3.18)$$

$$\frac{\partial}{\partial p'_{\xi,m}} \frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} = 0. \quad (4.3.19)$$

Na sommatie wordt dan het volledige linkerlid bekomen, waarbij aangenomen wordt dat er geen extra beperkingen opgelegd worden, en dus $nd = N_f$:

$$k_B T \nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} = -k_B T \left[(n+d) d \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} + \sum_{j=2}^m \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j} \right]. \quad (4.3.20)$$

Voor het rechterlid worden de termen:

$$\frac{dr'_i}{dt'} \cdot \nabla_{r'_i} \tilde{\mathcal{H}}_T = \left[\frac{\mathbf{p}'_g}{W} r'_i + \frac{p'_i}{m_i} \right] \cdot \nabla_{r'_i} \mathcal{V}; \quad (4.3.21)$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} \cdot \nabla_{p'_i} \tilde{\mathcal{H}}_T = - \left[\frac{\mathbf{p}'_g}{W} p'_i + \nabla_{r'_i} \mathcal{V} + \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} p'_i + \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} p'_i \right] \cdot \frac{p'_i}{m_i}; \quad (4.3.22)$$

$$\frac{dC'_{\mu\nu}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial C'_{\mu\nu}} = \sum_{\rho=x,y,z} \frac{p'_{g,\mu\rho} C'_{\rho\nu}}{W} [C'^{-1}]_{\nu\mu} P \det \mathbf{C}'; \quad (4.3.23)$$

$$\frac{dp'_{g,\mu\nu}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{g,\mu\nu}} = \left[(P_{int,\mu\nu} - P \delta_{\mu\nu}) V + \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} \delta_{\mu\nu} - \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} p'_{g,\mu\nu} \right] \frac{p'_{g,\mu\nu}}{W}; \quad (4.3.24)$$

$$\frac{d\zeta'_j}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial \zeta'_j} = 0; \quad (4.3.25)$$

$$\frac{dp'_{\xi,1}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{\xi,1}} = \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{m_i} + \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g \mathbf{p}'_g^T)}{W} - Lk_B T \right] - \frac{p_{\xi,1}'^2}{Q_1} \frac{p'_{\xi,2}}{Q_2}; \quad (4.3.26)$$

$$\frac{dp'_{\xi,j}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{\xi,j}} = \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j} \left[\frac{p_{\xi,j-1}'^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi,j}'^2}{Q_j} \frac{p'_{\xi,j+1}}{Q_{j+1}} \quad \text{voor } 1 < j < m; \quad (4.3.27)$$

en

$$\frac{dp'_{\xi,m}}{dt'} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_T}{\partial p'_{\xi,m}} = \frac{p'_{\xi,m}}{Q_m} \left[\frac{p_{\xi,m-1}'^2}{Q_{m-1}} - k_B T \right]. \quad (4.3.28)$$

Na optellen wordt dan het rechterlid van vergelijking (4.3.12) bekomen:

$$\begin{aligned} \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} \tilde{\mathcal{H}}_T &= \frac{1}{W} \sum_{i=1}^n (\mathbf{p}'_g \mathbf{r}'_i) \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V} - \sum_{i=1}^n \frac{(\mathbf{p}'_g \mathbf{p}'_i) \cdot \mathbf{p}'_i}{W m_i} + \frac{V \text{Tr}(\mathbf{P}_{\text{int}} \mathbf{p}'_g{}^T)}{W} \\ &\quad - Lk_B T \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} - k_B T \sum_{j=2}^m \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}. \end{aligned} \quad (4.3.29)$$

Met behulp van de definitie van de inwendige druktensor, vergelijking (4.2.34), en de viriaal-tensor, vergelijking (4.2.27), kan de derde term in dit rechterlid nog uitgewerkt worden tot:

$$\begin{aligned} \frac{V \text{Tr}(\mathbf{P}_{\text{int}} \mathbf{p}'_g{}^T)}{W} &= \frac{V}{W} \sum_{\mu\nu} P_{\text{int},\mu\nu} p'_{g,\mu\nu} \\ &= \frac{1}{W} \left[\sum_{i=1}^n \sum_{\mu\nu} \frac{p'_{i,\mu} p'_{i,\nu}}{m_i} p'_{g,\mu\nu} - \sum_{i \leq j'} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mu\nu} (r'_{j,\mu} - r'_{i,\mu} + R'_{n,\mu}) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d'_{ijn,\nu}} p'_{g,\mu\nu} \right] \\ &= \frac{1}{W} \sum_{i=1}^n \frac{(\mathbf{p}'_g \mathbf{p}'_i) \cdot \mathbf{p}'_i}{m_i} - \frac{1}{W} \sum_{i=1}^n \sum_{\mu\nu} r'_{i,\nu} p'_{g,\mu\nu} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r'_{i,\mu}} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{(\mathbf{p}'_g \mathbf{p}'_i) \cdot \mathbf{p}'_i}{W m_i} - \frac{1}{W} \sum_{i=1}^n (\mathbf{p}'_g \mathbf{r}'_i) \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}. \end{aligned} \quad (4.3.30)$$

Dankzij deze uitwerking wordt het rechterlid van vergelijking (4.3.12):

$$\dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} \tilde{\mathcal{H}}_T = -Lk_B T \frac{p'_{\xi,1}}{Q_1} - k_B T \sum_{j=2}^m \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}. \quad (4.3.31)$$

Gelijkstellen van het linkerlid van vergelijking (4.3.20) en het rechterlid in vergelijking (4.3.31) toont dus aan dat de bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8) horen bij de grootheid uit vergelijking (4.3.11) indien $L = (n + d)d = N_f + d^2$. Indien er extra geometrische beperkingen optreden, kan, zoals in Hoofdstuk 2 uitgelegd, een transformatie gevonden worden zodat de faseruimte opnieuw opgespannen wordt door $n_f = N_f/d < n$ vectoren. In dat geval worden de sommaties over i beperkt, waardoor ook de sommatie over de verschillende bijdragen van

vergelijking (4.3.14) zal leiden tot een term $-N_f p'_{\zeta,1}/Q_1$ in plaats van $-nd p'_{\zeta,1}/Q_1$. In dat geval dient L aangepast te worden, in overeenstemming met vergelijking (4.3.9).

Er rest dus nog aan te tonen dat $\tilde{\mathcal{H}}_T$ correct de partitiefunctie uit vergelijking (4.1.2) beschrijft. Men verifieert eenvoudig dat

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \mathbf{C}', \mathbf{p}'_g, \zeta'^m, p'_{\zeta}{}^m) &= \exp \left[-\sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{2m_i k_B T} - \frac{\mathcal{V}}{k_B T} - \frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g{}^T \mathbf{p}'_g)}{2W k_B T} - \frac{P \det \mathbf{C}}{k_B T} - \sum_{j=1}^m \frac{p_{\zeta,j}'^2}{2Q_j k_B T} \right] \\ &= \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n)}{k_B T} \right] \exp \left[-\frac{\text{Tr}(\mathbf{p}'_g{}^T \mathbf{p}'_g)}{2W k_B T} \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{P \det \mathbf{C}}{k_B T} \right] \exp \left[-\sum_{j=1}^m \frac{p_{\zeta,j}'^2}{2Q_j k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (4.3.32)$$

Na uitintegratie van de variabelen \mathbf{p}'_g , ζ'_j en $p'_{\zeta,j}$, mogelijk omdat ze als afzonderlijke factoren optreden in de uitgebreide distributiefunctie hierboven, bekomt men inderdaad de gewenste distributiefunctie in het isobaar–isotherm ensemble:

$$f(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n, \mathbf{C}') = \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{r}'^n, \mathbf{p}'^n)}{k_B T} \right] \exp \left[-\frac{P \det \mathbf{C}}{k_B T} \right], \quad (4.3.33)$$

waarbij integratie over de verschillende variabelen resulteert in de partitiefunctie uit vergelijking (4.1.2).

4.4 Implementatie

De implementatie van de bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8) bestaat uit drie delen. In eerste instantie moet gekend zijn volgens welke distributie de initiële waarden van de veranderlijken dienen gekozen te worden. Eenmaal de initiële waarden gekend zijn, dient de simulatie doorgevoerd te worden door het integreren van de gediscretiseerde bewegingsvergelijkingen. Ook hier zal de Trotterexpansie van de Liouville–operator aangewend worden. Ten slotte dient bepaald te worden welke grootheden behouden blijven, en onder welke voorwaarden. Op deze manier kan de correctheid van de implementatie snel geverifieerd worden. Een korte deelparagraaf is eveneens voorzien voor de bespreking van de computationele moeilijkheden die kunnen optreden bij de implementatie van het NPT –ensemble.

4.4.1 Initiële grootheden

In de bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8) treden drie sets variabelen op. De systeemcoördinaten \mathbf{r}' en de (symmetrische) celtensor \mathbf{C}' dienen vooropgegeven te zijn, terwijl voor de systeemimpulsen \mathbf{p}' , de thermostaatvariabelen ζ' en de thermostaatimpulsen p'_{ζ} de correcte verdeling in paragraaf 3.5.1 besproken is. Hier rest dus nog de bepaling van de verdeling volgens dewelke de impuls geassocieerd aan de celtensor, \mathbf{p}'_g , dient gekozen te worden. Volgend op de discussie op het einde van Hoofdstuk 4.2, zal ook deze tensor symmetrisch dienen te zijn. Van de negen variabelen die optreden in deze tensor voor een driedimensionale eenheidsceel, zijn er dus slechts zes onafhankelijk.

Voor de keuze van deze zes variabelen kan teruggegrepen worden naar de uitgebreide waarschijnlijkheidsverdeling uit vergelijking (4.3.32). Hieruit volgt meteen:

$$\langle p'_{g,\mu\nu} \rangle = \langle p'_{g,\nu\mu} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{g,\mu\nu} p'_{g,\mu\nu} \exp \left[-\frac{p'^2_{g,\mu\nu}}{2Wk_B T} \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{g,\mu\nu} \exp \left[-\frac{p'^2_{g,\mu\nu}}{2Wk_B T} \right]} = 0, \quad (4.4.1)$$

aangezien een antisymmetrisch integrandum geïntegreerd wordt tussen symmetrische grenzen, en

$$\begin{aligned} \langle p'^2_{g,\mu\nu} \rangle = \langle p'^2_{g,\nu\mu} \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{g,\mu\nu} p'^2_{g,\mu\nu} \exp \left[-\frac{p'^2_{g,\mu\nu}}{2Wk_B T} \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dp'_{g,\mu\nu} \exp \left[-\frac{p'^2_{g,\mu\nu}}{2Wk_B T} \right]} \\ &= 2Wk_B T \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-x^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2)} = Wk_B T. \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

Dit betekent dus dat de zes onafhankelijke variabelen in de tensor \mathbf{p}'_g dienen gekozen te worden volgens een Gaussische verdeling met gemiddelde 0 en standaardafwijking $\sigma = \sqrt{Wk_B T}$.

4.4.2 Trotterexpansie

Zoals besproken in paragraaf 2.2.3, verzekert de Trotterexpansie dat de gediscretiseerde bewegingsvergelijkingen symplectisch zijn. De Liouville-operator wordt hier:

$$\begin{aligned} i\hat{L}_{NHCP} &= \dot{\eta} \cdot \nabla_{\eta} \\ &= \sum_{i=1}^n \dot{r}'_i \cdot \nabla_{r'_i} + \sum_{i=1}^n \dot{p}'_i \cdot \nabla_{p'_i} + \dot{\mathbf{C}}' : \frac{\partial}{\partial \mathbf{C}'} + \dot{\mathbf{p}}'_g : \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_g} + \sum_{j=1}^m \dot{\xi}'_j \frac{\partial}{\partial \xi'_j} + \sum_{j=1}^m \dot{p}'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial p'_{\xi,j}}. \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

Gebruikmakende van de bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8) wordt dit:

$$\begin{aligned} i\hat{L}_{NHCP} &= \sum_{i=1}^n (\mathbf{v}'_g \mathbf{r}'_i) \cdot \nabla_{r'_i} + \sum_{i=1}^n \mathbf{v}'_i \cdot \nabla_{r'_i} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - (\mathbf{v}'_g \mathbf{v}'_i) - \frac{\text{Tr} \mathbf{v}'_g}{N_f} \mathbf{v}'_i - v'_{\xi,1} \mathbf{v}'_i \right) \cdot \nabla_{v'_i} \\ &+ \sum_{\mu\nu\kappa} v'_{g,\mu\nu} C'_{\nu\kappa} \frac{\partial}{\partial C'_{\mu\kappa}} + \sum_{\mu\nu} \left[(P_{int,\mu\nu} - P\delta_{\mu\nu}) \frac{V}{W} + \frac{\delta_{\mu\nu}}{WN_f} \sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 - v'_{\xi,1} v'_{g,\mu\nu} \right] \frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}} \\ &+ \sum_{j=1}^m v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial \xi'_j} + \frac{1}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 + W \text{Tr}(\mathbf{v}'_g \mathbf{v}'_g) - Lk_B T \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,1}} - v'_{\xi,2} v'_{\xi,1} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,1}} \\ &+ \sum_{j=2}^{m-1} \frac{1}{Q_j} \left[Q_{j-1} v_{\xi,j-1}^2 - k_B T \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} - \sum_{j=2}^{m-1} v'_{\xi,j+1} v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} \\ &+ \frac{1}{Q_m} \left[Q_{m-1} v_{\xi,m-1}^2 - k_B T \right] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}}, \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

met de gebruikelijke notaties

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{r'_i} \mathcal{V}, \quad v'_i = \frac{p'_i}{m_i}, \quad \mathbf{v}'_g = \frac{\mathbf{p}'_g}{W}, \quad v'_{\xi,j} = \frac{p'_{\xi,j}}{Q_j}. \quad (4.4.5)$$

Invoeren van de tensor $\mathbf{G}_{g'}$ met componenten

$$G_{g,\mu\nu} = \frac{1}{W} \left[(P_{int,\mu\nu} V + \left(\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 - PV \right) \delta_{\mu\nu} \right], \quad (4.4.6)$$

die niet afhangen van $v'_{g,\mu\nu}$, en de scalaren

$$G_1 = \frac{1}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^n m_i v_i'^2 + W \text{Tr}(\mathbf{v}'_g \mathbf{v}'_g) - Lk_B T \right] \text{ en } G_j = \frac{1}{Q_j} \left[Q_{j-1} v_{\xi,j-1}'^2 - k_B T \right], \quad (4.4.7)$$

die opnieuw onafhankelijk zijn van de bijhorende $v'_{\xi,j}$, vereenvoudigt deze uitdrukking dan tot:

$$\begin{aligned} i\hat{L}_{NHCP} = & \sum_{i=1}^n (\mathbf{v}'_g \mathbf{r}'_i) \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} + \sum_{i=1}^n \mathbf{v}'_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - (\mathbf{v}'_g \mathbf{v}'_i) - \frac{\text{Tr} \mathbf{v}'_g}{N_f} \mathbf{v}'_i - v'_{\xi,1} \mathbf{v}'_i \right) \cdot \nabla_{\mathbf{v}'_i} \\ & + \sum_{\mu\nu\kappa} v'_{g,\mu\nu} C'_{\nu\kappa} \frac{\partial}{\partial C'_{\mu\kappa}} + \sum_{\mu\nu} [G_{g,\mu\nu} - v'_{\xi,1} v'_{g,\mu\nu}] \frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}} \\ & + \sum_{j=1}^m v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \sum_{j=1}^m G_j \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} - \sum_{j=1}^{m-1} v'_{\xi,j+1} v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}}. \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

Ook hier kan deze Liouville–operator in drie bijdragen opgedeeld worden:

$$i\hat{L}_{rC} = \sum_{i=1}^n [\mathbf{v}'_i + \mathbf{v}'_g \mathbf{r}'_i] \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} + \sum_{\mu\nu} (\mathbf{v}'_g \mathbf{C}')_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial C'_{\mu\nu}}, \quad (4.4.9)$$

waarbij de coördinaten geüpdatet worden,

$$i\hat{L}_v = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \nabla_{\mathbf{v}'_i}, \quad (4.4.10)$$

waarbij de snelheden behandeld worden, en

$$\begin{aligned} i\hat{L}_{CP} = & - \left[\mathbf{v}'_g + \frac{\text{Tr} \mathbf{v}'_g}{N_f} + v'_{\xi,1} \right] \sum_{i=1}^n \mathbf{v}'_i \cdot \nabla_{\mathbf{v}'_i} + \sum_{\mu\nu} [G_{g,\mu\nu} - v'_{\xi,1} v'_{g,\mu\nu}] \frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}} \\ & + \sum_{j=1}^m v'_{\xi,j} \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \sum_{j=1}^{m-1} [G_j - v'_{\xi,j} v'_{\xi,j+1}] \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,j}} + G_m \frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}} \\ = & i\hat{L}_C - \left[\mathbf{v}'_g + \frac{\text{Tr} \mathbf{v}'_g}{N_f} \right] \sum_{i=1}^n \mathbf{v}'_i \cdot \nabla_{\mathbf{v}'_i} + \sum_{\mu\nu} [G_{g,\mu\nu} - v'_{\xi,1} v'_{g,\mu\nu}] \frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}, \end{aligned} \quad (4.4.11)$$

die de invloed van de thermostaat en barostaat weergeeft. Hierbij is $i\hat{L}_C$ gedefinieerd in vergelijking (3.5.13), zodat

$$i\hat{L}_{NHCP} = i\hat{L}_{rC} + i\hat{L}_v + i\hat{L}_{CP}. \quad (4.4.12)$$

In deze expansie is enkel de term $i\hat{L}_v$ hetzelfde gebleven als in het mikrokanonisch en kanonisch ensemble. De barostaat introduceert uiteraard een verschillende $i\hat{L}_{CP}$, maar door invoering van de celtensor is ook de Liouville–operator voor de coördinaten gewijzigd met twee extra termen

ten opzichte van de microkanonische en kanonische operator. Gebruikmakende van de Trotter-identiteit [19] kan van deze expansie de tijdspropagator opgesteld worden, analoog als in het kanonisch ensemble:

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{L}_{NHCP}\Delta t) &= \exp\left(i\hat{L}_{CP}\frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(i\hat{L}_v\frac{\Delta t}{2}\right) \exp(i\hat{L}_{rC}\Delta t) \\ &\quad \times \exp\left(i\hat{L}_v\frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(i\hat{L}_{CP}\frac{\Delta t}{2}\right) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (4.4.13)$$

Hierbij is het noodzakelijk de propagator $i\hat{L}_{CP}$ verder te expanderen, hetgeen leidt tot [40]:

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_{CP}\frac{\Delta t}{2}\right) &= \exp\left(G_m\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left((G_{m-1} - v'_{\xi,m-1}v'_{\xi,m})\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \dots \\ &\quad \times \exp\left(\sum_{\mu\nu}\left(G_{g,\mu\nu} - v'_{\xi,1}v'_{g,\mu\nu}\right)\frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left(-\sum_{i=1}^n\left(\mathbf{v}'_g + \frac{\text{Tr}\mathbf{v}'_g}{N_f} + v'_{\xi,1}\right)v'_i \cdot \nabla_{v'_i}\frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(\sum_{j=1}^m v'_{\xi,j}\frac{\partial}{\partial \xi_j}\frac{\Delta t}{2}\right) \\ &\quad \times \exp\left(\sum_{\mu\nu}\left(G_{g,\mu\nu} - v'_{\xi,1}v'_{g,\mu\nu}\right)\frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \dots \\ &\quad \times \exp\left((G_{m-1} - v'_{\xi,m-1}v'_{\xi,m})\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left(G_m\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m}}\frac{\Delta t}{4}\right) \end{aligned} \quad (4.4.14)$$

De factoren in de tweede en vierde lijn hierboven kunnen nog verder geëxpandeerd worden, resulterend in:

$$\begin{aligned} \exp\left((G_{m-1} - v'_{\xi,m-1}v'_{\xi,m})\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}}\frac{\Delta t}{4}\right) &= \exp\left(-v'_{\xi,m-1}v'_{\xi,m}\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}}\frac{\Delta t}{8}\right) \\ &\quad \times \exp\left(G_{m-1}\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left(-v'_{\xi,m-1}v'_{\xi,m}\frac{\partial}{\partial v'_{\xi,m-1}}\frac{\Delta t}{8}\right) \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

voor de tweede lijn, en

$$\begin{aligned} \exp\left(\sum_{\mu\nu}\left(G_{g,\mu\nu} - v'_{\xi,1}v'_{g,\mu\nu}\right)\frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}\frac{\Delta t}{4}\right) &= \exp\left(-\sum_{\mu\nu}v'_{\xi,1}v'_{g,\mu\nu}\frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}\frac{\Delta t}{8}\right) \\ &\quad \times \exp\left(\sum_{\mu\nu}G_{g,\mu\nu}\frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}\frac{\Delta t}{4}\right) \\ &\quad \times \exp\left(-\sum_{\mu\nu}v'_{\xi,1}v'_{g,\mu\nu}\frac{\partial}{\partial v'_{g,\mu\nu}}\frac{\Delta t}{8}\right) \end{aligned} \quad (4.4.16)$$

voor de vierde lijn.

De extra moeilijkheid die in deze expansie optreedt, is de aanwezigheid van de matrixvermenigvuldiging bij het updaten van v'_i . Dankzij de symmetrie van de optredende matrices is echter het bestaan van een set reële eigenwaarden en eigenvectoren verzekerd, zo dat

$$\mathbf{v}'_g + \left(\frac{\text{Tr } \mathbf{v}'_g}{N_f} + v'_{\zeta,1} \right) \mathbf{1} = \mathbf{E}_g^T \mathbf{D}_g \mathbf{E}_g, \quad (4.4.17)$$

waarbij \mathbf{D}_g een diagonaalmatrix is met op de diagonalen de verschillende eigenwaarden λ_μ van de matrix in het linkerlid hierboven, en waarbij \mathbf{E}_g opgebouwd is uit de bijhorende eigenvectoren. De eerste exponentiële in de vijfde lijn van vergelijking (4.4.14) herleidt zich dan tot:

$$\exp \left(- \sum_{i=1}^n \left(\mathbf{v}'_g + \frac{\text{Tr } \mathbf{v}'_g}{N_f} + v'_{\zeta,1} \right) \mathbf{v}'_i \cdot \nabla_{v'_i} \frac{\Delta t}{2} \right) = \exp \left(- \sum_{i=1}^n \mathbf{E}_g^T \mathbf{D}_g \mathbf{E}_g \mathbf{v}'_i \cdot \nabla_{v'_i} \frac{\Delta t}{2} \right). \quad (4.4.18)$$

Gebruikmakende van de inwerking van deze operator op een functie f , zoals besproken in vergelijking (3.5.21), en de orthogonaliteitseigenschap $\mathbf{E}_g^T \mathbf{E}_g = \mathbf{1}$, wordt hier dus verkregen [40]:

$$\begin{aligned} v'_i \left(\frac{\Delta t}{2} \right) &= \exp \left(- \mathbf{E}_g^T \mathbf{D}_g \mathbf{E}_g \frac{\Delta t}{2} \right) v'_i(0) \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\mathbf{E}_g^T \mathbf{D}_g \mathbf{E}_g)^k \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^k v'_i(0) \\ &= \mathbf{E}_g^T \left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \mathbf{D}_g^k \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^k \right] \mathbf{E}_g v'_i(0) \\ &= \mathbf{E}_g^T \mathbf{D}'_g \mathbf{E}_g v'_i(0), \end{aligned} \quad (4.4.19)$$

voor elk atoom $i = 1, \dots, n$, en

$$D'_{g,\mu\nu} = \exp \left(- \lambda_\mu \frac{\Delta t}{2} \right) \delta_{\mu\nu}. \quad (4.4.20)$$

Samen met de inwerking voor de scalaire updatevergelijkingen, zoals gegeven in vergelijkingen (3.5.19–3.5.21), vervolledigt dit de bespreking van de factor $i\hat{L}_{CP}$. Aangezien de factor $i\hat{L}_v$ onveranderd gebleven is, dient dus enkel nog $i\hat{L}_{rC}$ behandeld te worden. Een analoge diagonalisatieprocedure als hierboven levert dat [40]:

$$\mathbf{r}'_i(\Delta t) = \mathbf{Q}_g^T \left[\mathbf{D}'_r \mathbf{Q}_g \mathbf{r}'_i(0) + \Delta t \mathbf{D}'_v \mathbf{Q}_g \mathbf{v}_i \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \right], \quad \text{voor } i = 1, \dots, n, \quad (4.4.21)$$

en, in de onderstelling dat de celvectoren bevat zijn in de rijen van \mathbf{C}' ,

$$\mathbf{C}'(\Delta t) = \mathbf{C}'(0) \mathbf{Q}_g \mathbf{D}'_r \mathbf{Q}_g^T, \quad (4.4.22)$$

met κ_μ de eigenwaarden van \mathbf{v}'_g , waarbij \mathbf{D}'_r en \mathbf{D}'_v componentsgewijze gedefinieerd zijn als

$$D'_{r,\mu\nu} = \exp(\kappa_\mu \Delta t) \delta_{\mu\nu} \quad \text{en} \quad D'_{v,\mu\nu} = \exp \left(\kappa_\mu \frac{\Delta t}{2} \right) \frac{\sinh \left(\kappa_\mu \frac{\Delta t}{2} \right)}{\kappa_\mu \frac{\Delta t}{2}} \delta_{\mu\nu}, \quad (4.4.23)$$

en \mathbf{Q}_g de matrix is die de eigenvectoren behorende bij de eigenwaarden κ_μ bevat.

Algoritme 4.1. Isobaar-isotherm Liouville integratieschema

```

1:  $G_m \leftarrow (Q_{m-1}v_{\xi,m-1}^2 - k_B T) / Q_m$ 
2:  $v_{\xi,m} \leftarrow v_{\xi,m} + \Delta t G_m / 4$ 
3:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
4:  $G_{m-1} \leftarrow (Q_{m-2}v_{\xi,m-2}^2 - k_B T) / Q_{m-1}$ 
5:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} + \Delta t G_{m-1} / 4$ 
6:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
7: ...
8: for  $\mu, \nu = 1$  to  $d$ :
9:    $v_{g,\mu\nu} \leftarrow v_{g,\mu\nu} \exp[-\Delta t v_{\xi,1} / 8]$ 
10:   $G_{g,\mu\nu} \leftarrow (P_{int,\mu\nu} V + (\sum_{i=1}^n m_i v_i^2 / N_f - PV) \delta_{\mu\nu}) / W$ 
11:   $v_{g,\mu\nu} \leftarrow v_{g,\mu\nu} + \Delta t G_{g,\mu\nu} / 4$ 
12:   $v_{g,\mu\nu} \leftarrow v_{g,\mu\nu} \exp[-\Delta t v_{\xi,1} / 8]$ 
13:
14: for  $j = 1$  to  $m$ :
15:    $\xi_j \leftarrow \xi_j + \Delta t v_{\xi,j} / 2$ 
16:
17:  $\mathbf{E}_g, \mathbf{D}_g \leftarrow \text{eigvec, eigval}(\mathbf{v}_g + (\text{Tr } \mathbf{v}_g / N_f + v_{\xi,1}) \mathbf{1})$ 
18:  $\mathbf{D}'_g \leftarrow \exp(-\mathbf{D}_g \Delta t / 2)$ 
19: for  $i = 1$  to  $n$ :
20:    $v_i \leftarrow \mathbf{E}_g^T \mathbf{D}'_g \mathbf{E}_g v_i$ 
21:
22: for  $\mu, \nu = 1$  to  $d$ :
23:    $v_{g,\mu\nu} \leftarrow v_{g,\mu\nu} \exp[-\Delta t v_{\xi,1} / 8]$ 
24:    $G_{g,\mu\nu} \leftarrow (P_{int,\mu\nu} V + (\sum_{i=1}^n m_i v_i^2 / N_f - PV) \delta_{\mu\nu}) / W$ 
25:    $v_{g,\mu\nu} \leftarrow v_{g,\mu\nu} + \Delta t G_{g,\mu\nu} / 4$ 
26:    $v_{g,\mu\nu} \leftarrow v_{g,\mu\nu} \exp[-\Delta t v_{\xi,1} / 8]$ 
27:
28: ...
29:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
30:  $G_{m-1} \leftarrow (Q_{m-2}v_{\xi,m-2}^2 - k_B T) / Q_{m-1}$ 
31:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} + \Delta t G_{m-1} / 4$ 
32:  $v_{\xi,m-1} \leftarrow v_{\xi,m-1} \exp[-\Delta t v_{\xi,m} / 8]$ 
33:  $G_m \leftarrow (Q_{m-1}v_{\xi,m-1}^2 - k_B T) / Q_m$ 
34:  $v_{\xi,m} \leftarrow v_{\xi,m} + \Delta t G_m / 4$ 
35:
36:  $\mathbf{Q}_g, \mathbf{D}_r \leftarrow \text{eigvec, eigval}(\mathbf{v}_g)$ 
37:  $\mathbf{D}'_r \leftarrow \exp(\mathbf{D}_r \Delta t)$ 
38:  $D'_{v,\mu\mu} \leftarrow \exp(D_{r,\mu\mu} \Delta t / 2) \sinh(D_{r,\mu\mu} \Delta t / 2) / (D_{r,\mu\mu} \Delta t / 2)$ 
39: for  $i = 1$  to  $n$ :
40:    $v_i \leftarrow v_i + \Delta t F_i / (2m_i)$ 
41:    $r_i \leftarrow \mathbf{Q}_g^T [\mathbf{D}'_r \mathbf{Q}_g r_i + \Delta t \mathbf{D}'_v \mathbf{Q}_g v_i]$ 
42:  $\mathbf{C} \leftarrow \mathbf{C} \mathbf{Q}_g \mathbf{D}'_r \mathbf{Q}_g^T$ 
43: for  $i = 1$  to  $n$ :
44:    $F_i \leftarrow \text{eval\_kracht}(r_i)$ 
45:    $v_i \leftarrow v_i + \Delta t F_i / (2m_i)$ 
46:
47: Herhaal lijnen 1–34

```

Deze uitwerking leidt dan tot het integratieschema in Algoritme 4.1. De bespreking van dit algoritme is analoog aan het *NVT*-algoritme. Opnieuw is het schema opgebouwd uit drie delen, een eerste (lijnen 1–34) en derde deel (lijn 47) die de invloed van de barostaat en thermostaat duidelijk maken en identiek zijn, en een aangepast *velocity Verlet*-integratieschema in deel 2 (lijnen 36–45).

In dit eerste deel worden vooreerst de thermostaatsnelheden geüpdatet in aflopende volgorde (lijnen 1–7), gevolgd door de barostaatsnelheden (lijnen 8–12), de thermostaatvariabelen (lijnen 14 en 15), de snelheden (lijnen 17–20), de barostaatsnelheden (lijnen 22–26) en de thermostaatsnelheden in oplopende volgorde (lijnen 28–34). Het derde deel is niet vermeld in het algoritme, maar is identiek.

In het aangepaste *velocity Verlet*-integratieschema, een direct gevolg van de barostaat, worden zoals gewoonlijk eerst de snelheden geüpdatet (lijn 40). De update van de coördinaten (lijn 41) is echter gewijzigd vanwege de optredende matrices die in voorgaande implementaties scalair waren, en ook de update van de celtensor (lijn 42) is niet aanwezig in eerdere besprekingen. De tweede update van de snelheid is opnieuw gelijklopend met het gewone *velocity Verlet*-schema (lijnen 43–45).

4.4.3 Behouden grootheden

Er dient nog geverifieerd te worden welke behouden grootheden gedefinieerd kunnen worden in het isobaar-isotherm ensemble. Een eerste behouden grootheid is uiteraard de energie-uitdrukking van vergelijking (4.3.10), zoals eenvoudig geverifieerd kan worden met behulp van de bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8).

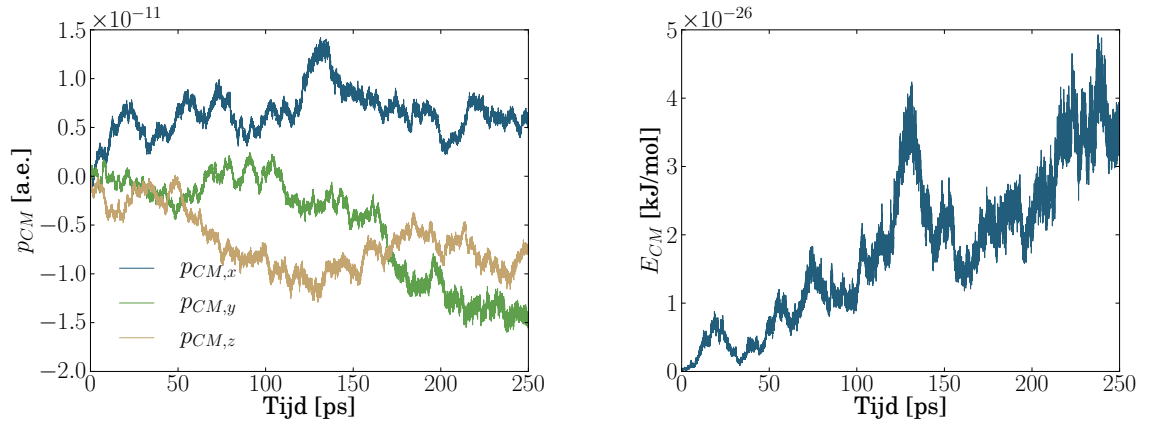
Voor de tijdsafgeleide van de massamiddelpuntsimpuls leidt men af:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{p}'_{CM}}{dt} &= \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i \\
 &= - \left[\frac{\mathbf{p}'_g}{W} + \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} + \frac{p'_{\zeta,1}}{Q_1} \right] \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i - \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V} \\
 &= \mathbf{F}_{tot} - \left[\frac{\mathbf{p}'_g}{W} + \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} + \frac{p'_{\zeta,1}}{Q_1} \right] \mathbf{p}'_{CM}, \tag{4.4.24}
 \end{aligned}$$

terwijl er voor de tijdsafgeleide van het totaal impulsmoment gevonden wordt dat:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{L}'}{dt} &= \sum_{i=1}^n \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt} \times \mathbf{p}'_i + \sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i \times \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} \\
 &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{p}'_g}{W} \mathbf{r}'_i + \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i} \right] \times \mathbf{p}'_i - \sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i \times \left(\left[\frac{\mathbf{p}'_g}{W} + \frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} + \frac{p'_{\zeta,1}}{Q_1} \right] \mathbf{p}'_i \right) - \sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i \times \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V} \\
 &= \mathbf{M}_{tot} - \left[\frac{1}{N_f} \frac{\text{Tr } \mathbf{p}'_g}{W} + \frac{p'_{\zeta,1}}{Q_1} \right] \mathbf{L}' + \frac{1}{W} \sum_{i=1}^n \left[(\mathbf{p}'_g \mathbf{r}'_i) \times \mathbf{p}'_i - \mathbf{r}'_i \times (\mathbf{p}'_g \mathbf{p}'_i) \right]. \tag{4.4.25}
 \end{aligned}$$

Bemerk dus dat de massamiddelpuntsimpuls slechts dan behouden is als zowel de totale externe kracht inwerkend op het systeem verdwijnt gedurende de simulatie, en bovendien de initiële massamiddelpuntsimpuls nul is. Op het eerste zicht lijkt de voorwaarde op het totaal impulsmoment nog strenger, vanwege de laatste term. Echter, voor een periodieke simulatie verliest het begrip totaal impulsmoment zijn betekenis, zoals ook weergegeven in Figuur 2.5,



Figuur 4.6: *Links:* De drie componenten van de massamiddelpuntsimpuls \mathbf{p}_{CM} van diamant gedurende een NPT -simulatie op 300 K en bij een druk van 100 kPa. De simulatie werd uitgevoerd met een tijdsstap van 0.5 fs en tijdsconstanten $\tau_T = 100$ fs en $\tau_P = 1000$ fs. *Rechts:* De massamiddelpuntsenergie E_{CM} , zoals gedefinieerd in vergelijking (3.5.24), horende bij de simulatie uit het linkse paneel.

waardoor dit behoud voor een periodieke simulatie niet noodzakelijk is. Indien enkel het volume V als barostaatvariabele optreedt, is ook de bijhorende impuls \mathbf{p}_g scalair, waardoor de laatste term in de afleiding van de tijdsafgeleide van het impulsmoment verdwijnt aangezien het product van een scalair met een matrix wel commuteert, in tegenstelling tot het product van twee matrices. In dat geval zal het impulsmoment behouden blijven indien er geen extern krachtmoment aanwezig is, en het initieel impulsmoment nul is, net zoals bij een thermostaat het geval was.

Zoals besproken bij de implementatie in het kanonisch ensemble vormen deze behouden grootheden een eerste en eenvoudige controle op de correctheid van de implementatie. In Figuur 4.6 zijn de drie componenten van de massamiddelpuntsimpuls en de massamiddelpuntsenergie uit vergelijking (3.5.24) uitgezet als functie van de simulatieduur, voor een NPT -simulatie van een diamantsysteem met 512 atomen op een temperatuur van 300 K en bij een druk van 100 kPa. Hierbij werd de simulatie uitgevoerd met een tijdsstap van 0.5 fs, en tijdsconstanten van 100 fs voor de thermostaat en 1000 fs voor de barostaat.

Net zoals in Figuur 3.8 valt op dat de grootte van de massamiddelpuntsimpuls en de bijhorende energie toenemen als functie van de simulatieduur, waar men theoretisch verwacht dat ze nul zouden blijven. Deze fouten, die voortkomen uit de discretisatie, numerieke afrondingen en de singulierewaardendecompositie zoals in de volgende paragraaf besproken, zijn echter nog ruim aanvaardbaar. Immers, de energie toegekend aan een vibrationele mode in evenwicht met een warmtebad op 300 K bedraagt 3.74 kJ/mol, terwijl de bijhorende impuls voor een atoom met de massa van koolstof 2.28 a.u. bedraagt. De fout op de impuls is dus 11 grootteordes kleiner dan een karakteristieke impuls, terwijl de energie 26 grootteordes kleiner is. In tegenstelling tot de NVT -simulatie voor een geïsoleerde watermolecule bemerkt men in het rechterpaneel van Figuur 4.6 wel een continue drift van de massamiddelpuntsenergie, hetgeen erop wijst dat renormalisatie wel noodzakelijk zal zijn voor extreem lange simulaties.

4.4.4 Opmerkingen bij de implementatie

Implementatie van de bewegingsvergelijkingen zoals in Algoritme 4.1 voorgesteld, leidt onverwachts tot een behouden grootte uit vergelijking (4.3.10) die gedurende de simulatie niet constant blijft. Deze discrepantie met hetgeen theoretisch verwacht wordt, kan verklaard worden op basis van verkeerde keuze van de barostaatmassa en numerieke fouten in de symmetrisatieprocedures, zoals hieronder behandeld.

De massa W die optreedt in de bewegingsvergelijkingen (4.3.1–4.3.8) in het isobaar–isotherm ensemble heeft de eenheid $\text{J}\cdot\text{s}^2$ – in tegenstelling tot de massa’s geïntroduceerd in de bewegingsvergelijkingen van Parrinello en Rahman. Net zoals bij de definitie van de thermostaatmassa Q in vergelijking (3.2.4) kan de barostaatmassa W dus gedefinieerd worden als het product van een karakteristieke thermische energie $k_B T$ en een gekwadrateerde tijdsconstante τ . Deze definitie heeft echter duidelijke beperkingen. Daar de barostaatmassa W een maat is voor de inertie van de simulatiecel, lijkt het logisch dat zij afhankelijk is van het aantal atomen dat in de simulatiecel aanwezig is: hoe meer atomen, hoe moeilijker het zal zijn het volume van de simulatiecel te wijzigen. Opdat deze afhankelijkheid inherent aanwezig is in de definitie van de barostaatmassa, wordt in de definitie van W de afhankelijkheid van het aantal vrijheidsgraden meteen geïntroduceerd:

$$W = (N_f + d^2) \frac{k_B T}{\omega_p^2} = (N_f + d^2) \frac{k_B T}{4\pi^2} \tau_p^2. \quad (4.4.26)$$

Hierbij is d zoals gewoonlijk de dimensie van het systeem. De nominale waarde voor deze barostaattijdsconstante werd op 1000 fs gekozen, in overeenstemming met andere simulatiepakketten [56][57]. Bemerkt dat, indien $\tau_T = \tau_p$ gekozen wordt in vergelijking (3.2.4), nog steeds W substantieel groter is dan Q voor grote simulatiecellen (met een factor evenredig met het aantal vrijheidsgraden), en dat de barostaat dus trager zal convergeren dan de thermostaat. Aangezien in de simulaties in dit werk bovendien τ_T vaak kleiner dan τ_p gekozen wordt, zal de convergentiesnelheid van de barostaat dus veel lager liggen dan voor de thermostaat, hetgeen verder besproken wordt in Hoofdstuk 5.

Zoals opgemerkt in de tekst voor vergelijking (4.2.88) dient de originele celtensor \mathbf{C} geroteerd te worden opdat het eventuele asymmetrische karakter van deze celtensor verdwijnt. Een eerste mogelijkheid om deze celtensor te symmetrizeren is, naar analogie met de symmetrisering van de druktensor, de introductie van

$$\tilde{\mathbf{C}}_{\mu\nu} = \frac{C_{\mu\nu} + C_{\nu\mu}}{2}. \quad (4.4.27)$$

Deze symmetrisering komt over het algemeen echter niet overeen met een rotatie, waardoor de geometrische eigenschappen van de celtensor verloren gaan, en bovenstaande symmetrisatietechniek tot foutieve resultaten leidt. Een correcte symmetrisatietechniek, die toelaat een rotatiematrix te genereren, is de singulierewaardendecompositie (SVD, *singular value decomposition*). De 3×3 –celtensor \mathbf{C} kan op deze wijze uniek ontbonden worden tot

$$\mathbf{C} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T, \quad (4.4.28)$$

waarbij \mathbf{U} en \mathbf{V} 3×3 –orthogonale matrices voorstellen, en $\mathbf{\Sigma}$ een diagonaalmatrix is met op de diagonaal de drie singuliere waarden van de celtensor. Aangezien \mathbf{U} en \mathbf{V} orthogonaal zijn, kunnen zij als rotatiematrices geïnterpreteerd worden. Dit betekent dat ook

$$\mathbf{R} = \mathbf{V}\mathbf{U}^T \quad (4.4.29)$$

een rotatiematrix voorstelt, die bovendien rechts inwerkend op de celtensor als nieuwe celtensor levert:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{R} = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^T\mathbf{V}\mathbf{U}^T = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{U}^T. \quad (4.4.30)$$

Aangezien de zo geconstrueerde tensor \mathbf{C}' symmetrisch is, en verkregen is door de originele celtensor \mathbf{C} te roteren, is \mathbf{C}' de gezochte symmetrische celtensor. Bemerkt dat hier \mathbf{C} rechts vermenigvuldigd werd met \mathbf{R} , aangezien in de implementatie de celvectoren als rijen bevat zijn in \mathbf{C} . In het geval \mathbf{C} de celvectoren als kolommen zou bevatten, dient men \mathbf{C} links te vermenigvuldigen met \mathbf{R} , en bekomt men $\mathbf{C}'' = \mathbf{V}\Sigma\mathbf{V}^T$ als gesymmetrizeerde celtensor. Bij het symmetrizeren van deze celtensor mag uiteraard niet vergeten worden de atomaire posities mee te roteren volgens dezelfde celtensor \mathbf{R} .

Als laatste aandachtspunt in de implementatie is het raadzaam de eigenwaardeprocedures in Algoritme 4.1 van naderbij te bekijken. In lijnen 17 tot en met 20 bijvoorbeeld stelt \mathbf{E}_g een orthogonale matrix voor, terwijl \mathbf{D}_g en \mathbf{D}'_g diagonaalmatrices zijn. Dit betekent dat zowel $\mathbf{E}_g\mathbf{D}_g\mathbf{E}_g^T$ als $\mathbf{E}_g\mathbf{D}'_g\mathbf{E}_g^T$ symmetrische matrices voorstellen. Door numerieke afronding in de definitie van \mathbf{D}'_g via de exponentiële van \mathbf{D}_g , is deze laatste voorwaarde echter niet exact voldaan, met numerieke fouten van relatieve orde 10^{-17} ten opzichte van de diagonaalelementen. Hoewel deze fouten dus klein zijn, zullen zij na een voldoende lange simulatieduur overheersen, en aldus de bekomen resultaten beïnvloeden. Dit kan opgelost worden door een SVD uit te voeren op $\mathbf{E}_g\mathbf{D}'_g\mathbf{E}_g^T$, zodat

$$\mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^T = \mathbf{E}_g\mathbf{D}'_g\mathbf{E}_g^T, \quad (4.4.31)$$

en vervolgens de snelheidsvectoren te vermenigvuldigen met $\mathbf{U}\Sigma\mathbf{U}^T$ in lijn 20. Een alternatieve methode om te verzekeren dat $\mathbf{E}_g\mathbf{D}'_g\mathbf{E}_g^T$ symmetrisch is, is het invoeren van de matrix

$$\mathbf{B}_g = \mathbf{E}_g\sqrt{\mathbf{D}'_g}, \quad (4.4.32)$$

waarvan het bestaan verzekerd is aangezien \mathbf{D}'_g een diagonaalmatrix is met positieve elementen, zoals volgt uit de definiërende vergelijking (4.4.20). Vermenigvuldigen met $\mathbf{E}_g\mathbf{D}'_g\mathbf{E}_g^T$ is dan equivalent met vermenigvuldigen met $\mathbf{B}_g\mathbf{B}_g^T$, een matrix die bij constructie symmetrisch is. Beide procedures kunnen gevolgd worden in de matrixvermenigvuldigingen van lijnen 41 en 42, en elimineren de numerieke fouten bij de definitie van de verschillende \mathbf{D} -matrices, zodat de constante energetische grootheid (4.3.10) wel behouden blijft.

Hoofdstuk 5

Validatiemethodes

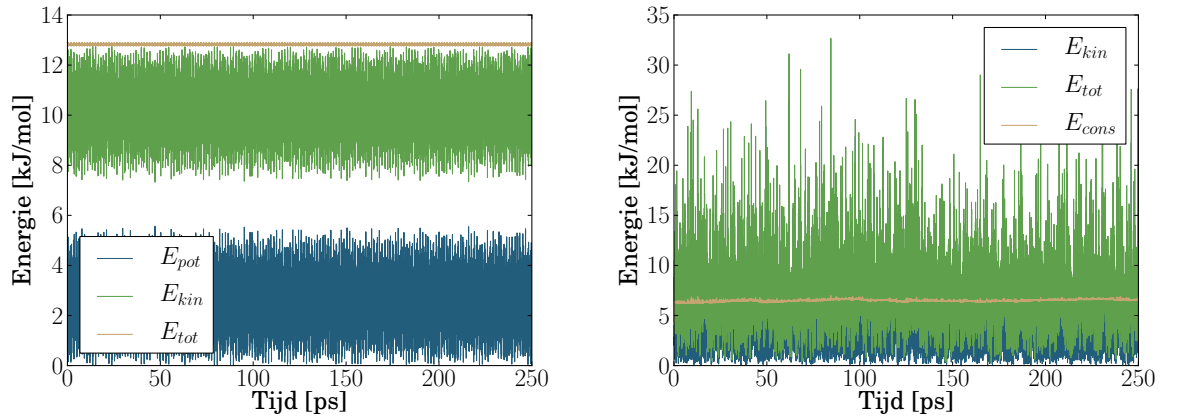
A mathematician may say anything he pleases, but a physicist must be at least partially sane.

—Josiah Willard Gibbs

In de voorgaande hoofdstukken werd de afleiding van de bewegingsvergelijkingen in het microkanonisch, kanonisch en isobaar–isotherm ensemble besproken, zoals zij volgen uit het uitbreiden van de originele Hamiltoniaan. Vermits de correctheid van de bewegingsvergelijkingen telkens getest is op basis van het fundamentele behoud van waarschijnlijkheid, zijn deze vergelijkingen exact. Het exacte karakter van deze bewegingsvergelijkingen gaat echter verloren op het moment dat zij dienen numeriek geïntegreerd te worden. De expansie van de Liouville–integrator via de methode van Trotter met een integratiestap Δt introduceert fouten van de orde $\exp((\Delta t)^2)$, zoals meteen volgt uit het vergelijken van uitdrukkingen (2.2.40) en (2.2.42). Dit leidt tot een gekend probleem in het *velocity Verlet*–schema, namelijk fluctuaties op korte tijdsduren voor grootheden die theoretisch constant zouden moeten blijven, onder andere voor de verschillende behouden energieën.

Bij het gebruik van numerieke simulaties is het dus primordiaal de bekomen resultaten te verifiëren – hetzij met experimentele waarden, hetzij gebaseerd op theoretische beschouwingen. Daar waar het uiteindelijke doel van deze simulaties het voorspellen van experimentele waarnemingen is, kan men echter niet duidelijk eventuele discrepanties tussen experiment en simulatie toekennen aan een bepaalde stap in de simulatie. Bovendien treden er ook onnauwkeurigheden op bij het uitvoeren van het experiment, zodat deze methode geen echt uitsluitend kan bieden over de correctheid van de simulatie.

Om deze redenen zal in dit werk enkel vergeleken worden met theoretische beschouwingen. Gezien de aard van de geïmplementeerde ensembles, ligt het voor de hand na te gaan of de behouden grootheden inderdaad constant zijn gedurende de simulatie, alsook te vergelijken of de instantane temperatuurs– en drukdistributie voldoen aan de opgelegde temperatuur en druk. Een laatste methode steunt op het vermogenspectrum van de verschillende modes van het gesimuleerd systeem, dat eveneens theoretisch kan vergeleken worden met statische berekeningen. Deze drie methodes worden in de volgende paragrafen toegepast op een geïsoleerde watermolecule (voor het microkanonisch en kanonisch ensemble) en op de periodieke diamant– en MIL–53(Al)–structuur (voor het isobaar–isotherm ensemble).



Figuur 5.1: De verschillende bijdragen tot de energie van een geïsoleerde watermolecule. **Links:** NVE-simulatie waarbij initieel de waterstofatomen zich op een afstand van 0.95 \AA van het zuurstofatoom bevinden, en een hoek van 109.47° insluiten. De initiële snelheden van deze atomen zijn volgens de Maxwell–Boltzmannverdeling op 300 K gekozen; de simulatiestap bedraagt 0.5 fs . **Rechts:** Een NVT-simulatie van dezelfde watermolecule op 300 K , met 3 schakels in de Nosé–Hooverketen en een thermostaatmassa overeenstemmend met $\tau_T = 100 \text{ fs}$.

5.1 Behouden energetische grootheid

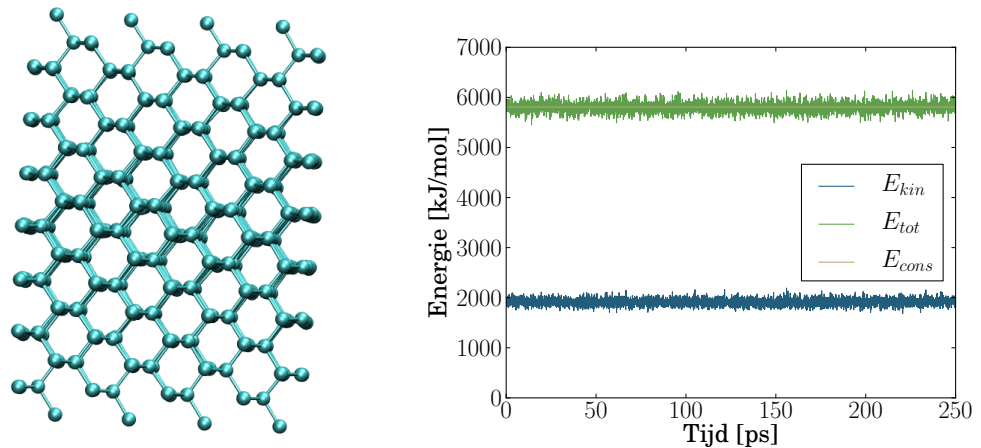
In elk van voorgaande hoofdstukken werden de behouden grootheden besproken – namelijk de verschillende constante energie-uitdrukkingen (vergelijking (2.1.6) voor het microkanonisch, (3.3.33) voor het kanonisch en (4.3.10) voor het isobaar–isotherm ensemble), de massamidelpuntsimpuls en, waar zinvol, het totaal impulsmoment. Deze laatste twee werden bovendien reeds geverifieerd voor het kanonisch en isobaar–isotherm ensemble in de desbetreffende hoofdstukken. Voor de constante energetische uitdrukkingen is de interpretatie echter ingewikkelder, daar zij expliciet afhankelijk zijn van de fictieve temperatuur- en drukparameters.

In Figuur 5.1 zijn de verschillende energiebijdragen voor een NVE- (links) en een NVT- simulatie (rechts) van een geïsoleerde watermolecule weergegeven, terwijl in Figuur 5.2 de verschillende energiebijdragen voor een NPT-simulatie van een periodieke diamantstructuur gevisualiseerd zijn. Uit het linkse paneel van Figuur 5.1 is meteen duidelijk dat, hoewel de kinetische en potentiële energie fluctuaties van ongeveer 2 kJ/mol rond hun respectieve evenwichten vertonen, ze steeds zó fluctueren dat de totale energie behouden blijft, zelfs over een simulatieduur van 250 ps , zoals vereist in het NVE-ensemble. De kleine fluctuaties op korte tijdschaal zijn een gekende eigenschap van de discretisatie via de Trottermethode, en beïnvloeden de convergentie van het systeem niet indien deze fluctuaties, zoals hier, beperkt blijven.

Zoals besproken is de totale energie niet langer een behouden grootheid voor een simulatie in het NVT- of NPT-ensemble. Voor een NVT-simulatie is dit meteen duidelijk uit de groene curve in het rechterpaneel van Figuur 5.1 – het NPT-ensemble laat zich analoog kenmerken. De rol van constante energetische grootheid in het kanonisch ensemble wordt overgenomen door vergelijking (3.3.33):

$$\tilde{\mathcal{H}}_{NHC}(\mathbf{r}^m, \mathbf{p}^m, \zeta^m, p_\zeta^m) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^{\prime 2}}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^m) + \sum_{j=1}^m \frac{p_{\zeta_j}^{\prime 2}}{2Q_j} + Lk_B T \zeta_1' + \sum_{j=2}^m k_B T \zeta_j'. \quad (5.1.1)$$

Het constant zijn van deze grootheid komt duidelijk naar voor in het rechterpaneel van Figuur 5.1, en valideert de implementatie van de thermostaat.



Figuur 5.2: *Links:* De simulatiecel voor diamant, bestaande uit 512 koolstofatomen, zoals gebruikt in dit werk. *Rechts:* De verschillende bijdragen tot de energie van een periodiek diamantrooster in een NPT-simulatie op 300 K en bij een extern aangelegde isotrope druk van 100 kPa. De tijdsconstante voor de thermostaatketen met drie schakels bedraagt $\tau_T = 100$ fs, voor de barostaatketen is $\tau_P = 1000$ fs gekozen bij een simulatiestap van 0.5 fs.

Echter, deze verificatie alleen is onvoldoende. Immers, indien door onzorgvuldige keuze van de thermostaatmassa's Q_j deze massa's te groot zijn, zal de derde term in het rechterlid van vergelijking (5.1.1) relatief onbelangrijk zijn in de totale energie-uitdrukking. Bovendien wijzigen de thermostaatvariabelen ζ'_j nauwelijks, vermits $\dot{\zeta}'_j$ omgekeerd evenredig is met deze massa's. Hierdoor blijven ook de laatste twee termen in vergelijking (5.1.1) constant, en wordt dus de totale energie behouden, zelfs indien de implementatie incorrect zou zijn – de invloed van de thermostaat verdwijnt dan. Een analoge redenering op vergelijking (4.3.10) toont aan dat een te hoge barostaatmassa W de invloed van de barostaat tenietdoet. Verdere verificatiemethoden zijn dus vereist.

5.2 Invloed van de thermostaat

Het moge duidelijk zijn dat het toevoegen van een thermostaat de bewegingsvergelijkingen van het originele systeem sterk beïnvloedt. Zoals reeds besproken in Hoofdstuk 3, is het doel van de uitgebreide Hamiltoniaan om bewegingsvergelijkingen te genereren zó dat de gemiddelde temperatuur van het systeem overeenstemt met de temperatuur opgelegd door het warmtebad, terwijl eveneens de temperatuurfluctuaties overeenstemmen met hetgeen in een NVT- of NPT-ensemble verwacht wordt.

Om de gesimuleerde temperaturen theoretisch te kunnen verifiëren, is het in eerste instantie noodzakelijk om de theoretische temperatuursdistributie te bepalen, besproken in volgende deelparagraaf. Met behulp van deze deelparagraaf wordt dan in de daaropvolgende sectie de gesimuleerde temperatuursdistributie getoetst, en de invloed van de integratiestap, de lengte van de thermostaatketen en de massa van de thermostaatschakels besproken. Vermits ook de constante energetische grootheid beïnvloed kan worden door de keuze van deze grootheden, is ook het effect van deze thermostaatgrootheden op de energie hier besproken.

5.2.1 Theoretische temperatuursdistributie

Voor de besproken NVT - en NPT -ensembles is de temperatuur vooropgegeven. Echter, in tegenstelling tot bijvoorbeeld de energie in het NVE -ensemble, is deze niet exact behouden, zelfs indien de discretisatie exact zou zijn. Onderstel immers een algemeen systeem bestaande uit n atomen, met massa's m_i en snelheden v_i . Het aantal kwadratische vrijheidsgraden is algemeen $3n$, verminderd met het aantal geometrische beperkingen N_ε , waardoor het aantal vrijheidsgraden N_f gegeven wordt door:

$$N_f = 3n - N_\varepsilon. \quad (5.2.1)$$

Men kan nu op elk moment gedurende de simulatie een ogenblikkelijke temperatuur T_i toekennen aan het systeem. Steunend op de equipartitiewet voor de kinetische energie \mathcal{K} , is een logische definitie binnen het kanonisch en isobaar-isotherm ensemble gegeven door:

$$T_i = \frac{2}{N_f k_B} \mathcal{K} = \frac{2}{N_f k_B} \sum_{i=1}^n \frac{m_i v_i^2}{2} = \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=x,y,z} \left(\sqrt{\frac{m_i}{N_f k_B}} v_{i\lambda} \right)^2. \quad (5.2.2)$$

Het is dus duidelijk dat de distributie van de instantane temperatuur gerelateerd zal zijn aan de distributie van de snelheidscomponenten. In Appendix B wordt aangetoond dat elke snelheidscomponent verdeeld is volgens een Gaussische distributie met gemiddelde 0 en standaardafwijking $\sigma_{v_i} = \sqrt{k_B T / m_i}$. Gebruikmakende dat voor een willekeurige variabele X en een constante c de standaardafwijkingen van X en cX gecorreleerd zijn volgens

$$\sigma_{cX} = |c| \sigma_X, \quad (5.2.3)$$

kan men de standaardafwijking van ieder van de $3n$ termen aan de rechterzijde van vergelijking (5.2.2) bepalen:

$$\sigma \left(\sqrt{\frac{m_i}{N_f k_B}} v_{i\lambda} \right) = \sqrt{\frac{m_i}{N_f k_B}} \sigma_{v_{i\lambda}} = \sqrt{\frac{T}{N_f}} \text{ voor } i = 1, \dots, n; \lambda = x, y, z. \quad (5.2.4)$$

Gebruikmakende van deze eigenschap kan de verdeling van de ogenblikkelijke temperatuur T_i bepaald worden. Zij $\mathcal{N}(\mu, \sigma)$ de Gaussische verdeling met gemiddelde μ en standaardafwijking σ . Dan geldt er dus, steunende op vergelijkingen (5.2.2) en (5.2.4):

$$T_i \sim \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=x,y,z} \left[\mathcal{N} \left(\mu = 0, \sigma = \sqrt{\frac{T}{N_f}} \right) \right]^2, \quad (5.2.5)$$

waarbij het symbool \sim staat voor 'verdeeld volgens'. Als X Gaussisch verdeeld is met gemiddelde μ en variantie $\sigma^2 > 0$, dan is

$$V = \left(\frac{X - \mu}{\sigma} \right)^2 \quad (5.2.6)$$

verdeeld als een chi-kwadratdistributie met één vrijheidsgraad [58]. Gebaseerd op deze eigenschap, en met de notatie $\chi^2(k)$ voor de centrale chi-kwadratverdeling met k vrijheidsgraden, voldoet de instantane temperatuur dus aan:

$$\frac{N_f}{T} T_i \sim \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=x,y,z} \chi^2(k=1) \quad (5.2.7)$$

Tabel 5.1: Invloed van de thermostaattijdsconstante τ_T op de geconvergeerde grootheden voor de geïsoleerde watermolecule op een temperatuur van 300 K, zoals besproken in de tekst.

	10 fs	20 fs	30 fs	40 fs	50 fs	75 fs	100 fs	150 fs
$\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$	949.68 %	33.24 %	31.04 %	9.08 %	8.30 %	6.08 %	3.95 %	2.66 %
$\langle T \rangle$ [K]	299.9	300.7	302.6	299.2	299.2	302.6	297.1	295.0
σ_T [K]	245.7	244.6	247.0	243.2	243.0	239.8	231.5	241.6
Δ_{pdf}	0.48 %	0.59 %	0.89 %	0.93 %	0.87 %	4.16 %	6.48 %	1.67 %
Δ_{cdf}	0.06 %	0.07 %	0.21 %	0.09 %	0.11 %	0.40 %	0.79 %	0.40 %

Aangezien in deze som van $3n$ termen slechts N_f onafhankelijke termen aanwezig zijn, vindt men ten slotte dat de ogenblikkelijke temperatuur verdeeld is volgens een chi-kwadraatdistributie met N_f vrijheidsgraden, en geschaald is met een factor N_f/T :

$$\frac{N_f}{T} T_i \sim \chi^2(k = N_f). \quad (5.2.8)$$

Hieruit volgt inderdaad dat de gemiddelde ogenblikkelijke temperatuur $\langle T_i \rangle$ gelijk is aan de opgelegde temperatuur T , terwijl de standaardafwijking kan bepaald worden met behulp van de eigenschap uit vergelijking (5.2.3) als:

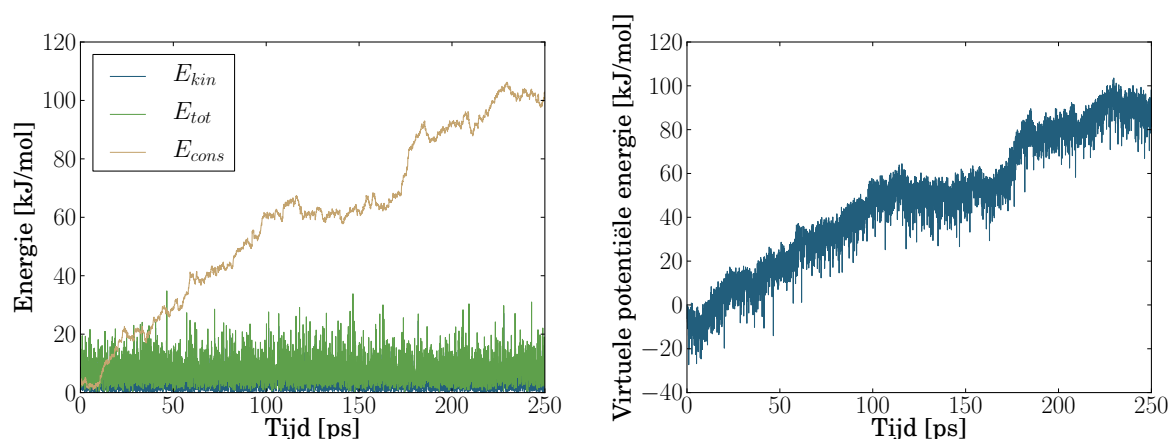
$$\sigma_T = \frac{T}{N_f} \sigma_{\chi^2(k=N_f)} = \sqrt{\frac{2}{N_f}} T. \quad (5.2.9)$$

Op een temperatuur van 300 K en bij een systeem met drie vrijheidsgraden komt dit overeen met een standaardafwijking $\sigma_T = 245$ K – althans, indien de implementatie exact zou zijn. Afwijkingen tussen de gesimuleerde temperatuur en de hier afgeleide theoretische distributie worden in de volgende deelparagraaf besproken.

5.2.2 Invloed thermostaatmassa, ketenlengte en integratiestap

De verwachte theoretische temperatuursdistributie uit vergelijking (5.2.8) wordt in een simulatie niet steeds teruggevonden. Deze discrepantie kan bovendien al dan niet gepaard gaan met afwijkingen in de behouden energetische grootte uit de eerste sectie van dit hoofdstuk. Het doel van deze paragraaf is na te gaan hoe deze afwijkingen beïnvloed worden door keuze van de thermostaattijdsconstante τ_T , de lengte van de thermostaatketen m en de grootte van de Verlet-integratiestap Δt .

De elementen waarop geconcentreerd wordt, zijn enerzijds de constante grootte – waarvoor de verhouding van de standaardafwijking van de constante energetische grootte tot de standaardafwijking van de kinetische energie, $\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$ beschouwd wordt – en anderzijds de overeenkomst met de theoretische temperatuursverdeling. Deze laatste overeenkomst wordt gekwantiseerd met behulp van de gemiddelde gesimuleerde temperatuur $\langle T \rangle$ en zijn standaardafwijking σ_T , alsook via de histogrammen gegenereerd op basis van de instantane temperatuur. Voor deze histogrammen – waarbij zowel de probabiliteitsdistributiefunctie (pdf) als de cumulatieve distributiefunctie (cdf) opgesteld worden – is de oppervlakte bepaald tussen de gesimuleerde en de exacte curve, genormeerd op de oppervlakte onder de exacte curve. Deze grootheden, respectievelijk Δ_{pdf} en Δ_{cdf} genoteerd, zijn afhankelijk van de breedte van de histogramintervallen. Echter, in het vervolg van deze tekst zal deze breedte constant gehouden worden, waardoor deze opmerking geen invloed heeft op de verdere bespreking.



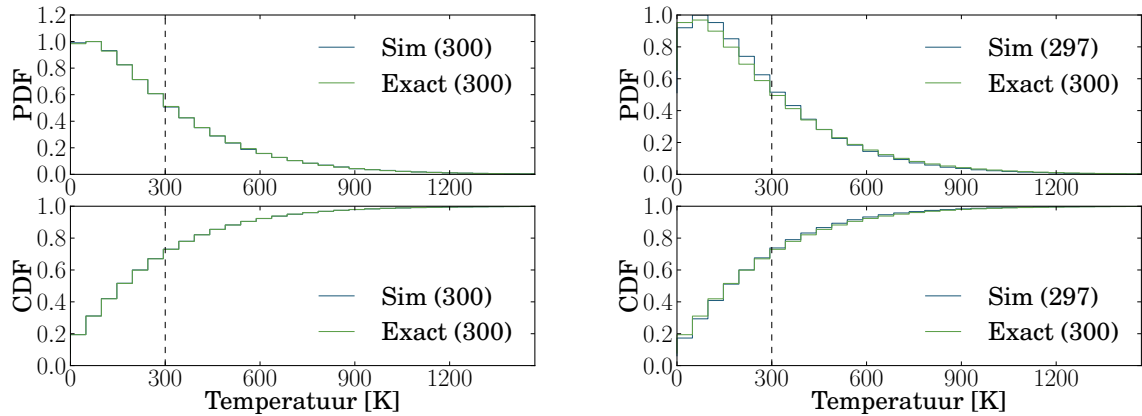
Figuur 5.3: *Links:* Verschillende energiebijdragen volgend uit de NVT-simulatie van een geïsoleerde watermolecule met een thermostaattijdsconstante $\tau_T = 10$ fs. *Rechts:* De virtuele potentiële energie, geassocieerd aan de thermostaatketen.

In eerste instantie zal de invloed van de thermostaattijdsconstante besproken worden, waarbij het aantal schakels in de thermostaatketen ($m = 3$) en de Verlet-integratiestap ($\Delta t = 0.5$ fs) constant blijven, terwijl de thermostaattijdsconstante τ_T – en dus eveneens de thermostaatmassa Q zoals gedefinieerd in vergelijking (3.2.4) – gevarieerd wordt tussen 10 fs en 150 fs. De invloed van deze tijdsconstante op de geconvergeerde grootheden zoals hierboven besproken, is weergegeven in Tabel 5.1 voor een NVT-simulatie op een geïsoleerde watermolecule bij 300 K.

Uit Tabel 5.1 volgt duidelijk dat voor kleine tijdsconstanten weliswaar de theoretische temperatuursverdeling zeer goed teruggevonden wordt – met afwijkingen kleiner dan 0.1 % in de cumulatieve distributiefunctie bij 10 fs en 20 fs – maar dat dit gepaard gaat met een standaardafwijking van de behouden grootheid die tot honderdmaal groter is dan de standaardafwijking van de kinetische energie. Omgekeerd, een grotere tijdsconstante levert een iets slechtere overeenkomst tussen de gesimuleerde en theoretische temperatuursdistributie – hoewel de afwijkingen op de probabiliteitsdistributiefunctie nog steeds kleiner zijn dan 1 % – maar behoudt de behouden grootheid aanzienlijk beter.

Deze observaties zijn ook visueel duidelijk waar te nemen. In Figuur 5.3 zijn de energiebijdragen weergegeven voor een simulatie in het kanonisch ensemble met een thermostaattijdsconstante van 10 fs. Daar waar de totale en kinetische energie van het originele systeem begrensd blijven, zoals ook te zien in het rechterpaneel van Figuur 5.1, divergeert de constante grootheid, leidend tot een verhouding $\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}} = 949.68$ %. Uit deze figuur blijkt dus dat het linkerlid van vergelijking (5.1.1) divergeert, terwijl de eerste twee termen van het rechterlid begrensd zijn. Analyse van de thermostaatgrootheden toont aan dat de divergentie enkel bevat is in de laatste twee termen van deze vergelijking – dus in de virtuele potentiële energie. Het rechterpaneel van Figuur 5.3, waarin deze virtuele potentiële energie uitgezet is, vertoont immers dezelfde divergentie als de totale energie in het linkerpaneel van deze figuur.

Uit de bespreking hierboven blijkt dat continu energie toegevoerd wordt aan de thermostaatketen. Dit verschijnsel, dat afhankelijk is van de thermostaattijdsconstante, kan verklaard worden door inspectie van de frequenties die optreden in een watermolecule. Zoals in Figuur 5.9 weergegeven is, vindt men op basis van het gebruikte krachtveld terug dat de normale frequenties van water gegeven worden door 1365 cm^{-1} , 3818 cm^{-1} en 3870 cm^{-1} , overeenstemmend met tijdsconstanten van 24.44 fs, 8.737 fs en 8.619 fs. Eenmaal de tijdsconstante van de thermostaat-



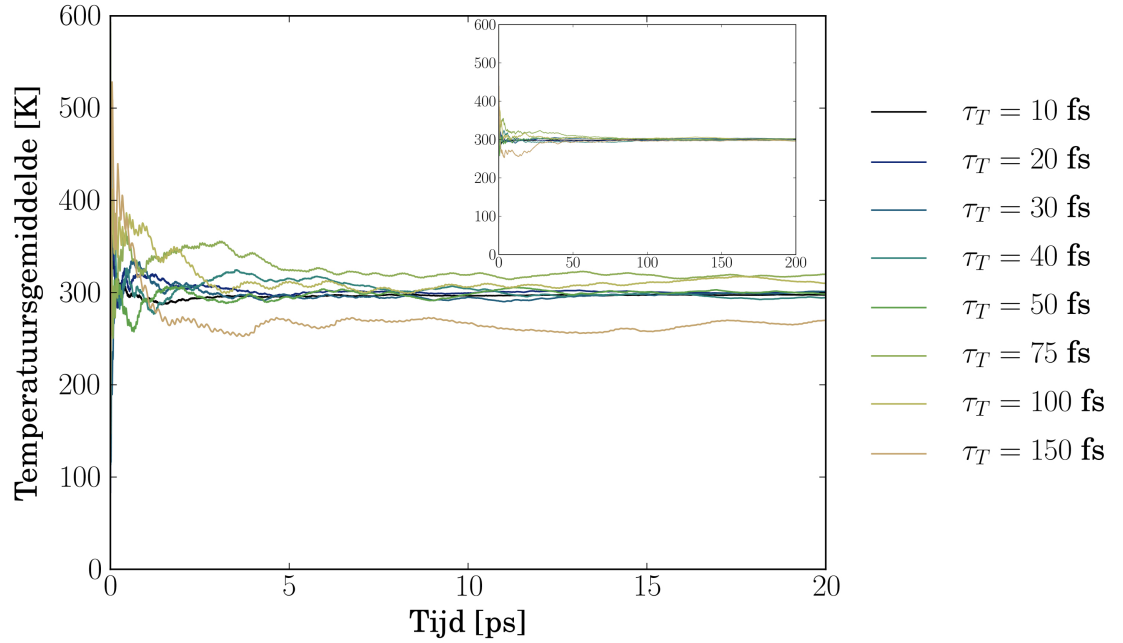
Figuur 5.4: *Vergelijking tussen de gesimuleerde en theoretische instantane temperatuur via de herschaalde pdf en cdf voor een 250 ps durende NVT-simulatie van een geïsoleerde watermolecule, met een thermostaattijdsconstante $\tau_T = 10$ fs (links), respectievelijk $\tau_T = 100$ fs (rechts).*

keten voldoende klein is, treden er als gevolg van de koppeling met het systeem resonanties op met een te kleine tijdsconstante, die niet meer efficiënt bemonsterd kunnen worden. Bij wijze van voorbeeld kan gekeken worden naar een thermostaattijdsconstante van 10 fs. Door koppeling met de twee laagste karakteristieke tijdsconstanten van water, bekommt men dat er resonanties optreden met een karakteristieke tijd van 4.63 en 4.66 fs, terwijl de Verlettijdsstap slechts 0.5 fs bedraagt. Als vuistregel bij het discreet bemonsteren van een tijdssignaal vereist men dat het signaal per periode ongeveer tienmaal bemonsterd dient te worden. Dit is hier (net) niet voldaan, hetgeen aanleiding geeft tot de divergentie in de constante energie.

Dit wordt inderdaad geobserveerd in de eerste lijn van Tabel 5.1: daar waar voor thermostaattijdsconstanten groter dan 40 fs de afwijkingen op de constante grootheid beperkt blijven, neemt men een divergerend karakter waar voor 20 fs en 30 fs, dat sterk toeneemt bij 10 fs, wanneer twee karakteristieke modes beschikbaar zijn. Bij de keuze van de thermostaattijdsconstante dient dus in acht genomen te worden dat deze tijdsconstante niet mag samenvallen met een eigenfrequentie van het systeem. Dit verschijnsel werd eerder behandeld door Pastore *et al.* [59], die eenzelfde energie-overdracht terugvonden in de virtuele kinetische energie bevat in de Car-Parrinello-Lagrangiaan.

Zoals eerder vermeld, komt de hogere thermostaattijdsconstante ook met een kost: de theoretische temperatuursdistributie wordt slechter benaderd na eenzelfde simulatieduur, zoals te zien in de laatste twee lijnen van Tabel 5.1. Dit verschil is echter nauwelijks merkbaar in de visuele voorstelling van Figuur 5.4, en is aldus verwaarloosbaar.

Echter, een niet te verwaarlozen effect van de keuze van de thermostaattijdsconstante, en dus de thermostaatmassa, is de snelheid waarmee de gewenste temperatuur opgelegd wordt. Uit Algoritme 3.1 blijkt dat de update van de thermostaatsnelheden enkel van deze thermostaatmassa's afhangen in de tweede van de drie updatestappen (lijnen 4–5 in Algoritme 3.1), en daar omgekeerd evenredig is met deze massa. Men verwacht dus dat een grotere massa zal leiden tot een systeem dat trager naar zijn evenwichtstemperatuur evolueert. Dit wordt inderdaad uit simulaties waargenomen: in Figuur 5.5 is het voortschrijdend temperatuursgemiddelde berekend voor een NVT-simulatie van een geïsoleerde watermolecule op 300 K, waarbij de thermostaattijdsconstante τ_T gevarieerd werd. Dit temperatuursgemiddelde $\langle T \rangle$ is gedefinieerd op



Figuur 5.5: Voortschrijdend temperatuursgemiddelde voor een NVT-simulatie van een geïsoleerde watermolecule als functie van de simulatieduur voor verschillende thermostaattijdsconstanten τ_T . **Inzet:** Verloop van het temperatuursgemiddelde over de volledige simulatie.

een tijdstip t_n , overeenstemmend met het n -de punt in de simulatie, als

$$\langle T \rangle(t_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T(i). \quad (5.2.10)$$

Voor de lage tijdsconstanten evolueert het systeem snel naar zijn evenwicht: voor $\tau_T = 10$ fs wordt de opgelegde temperatuur reeds als gemiddelde bereikt na 5 ps. Deze convergentie naar de evenwichtstemperatuur verloopt echter trager bij hogere tijdsconstanten. Voor de zwaardere thermostaatmassa's $\tau_T = 100$ fs en $\tau_T = 150$ fs valt zelfs na 20 ps de gemiddelde temperatuur nog niet samen met de opgelegde temperatuur. Zoals echter te zien op de inzet van deze figuur, is na de volledige simulatieduur elk van de systemen nagenoeg in thermisch evenwicht op 300 K. Hoewel een zeer snelle equilibratie niet wenselijk is – dit wijst er immers op dat het aanleggen van een thermostaat de dynamica van het origineel systeem te sterk beïnvloedt, is het duidelijk dat een te trage equilibratie de simulatieduur verhoogt. Er dient dus een evenwicht gevonden te worden tussen beide effecten.

Een tweede eigenschap van de thermostaatketen die de dynamica van het systeem kan beïnvloeden, is het aantal schakels aanwezig in de keten. Teneinde deze invloed te kwantiseren, is voor de geïsoleerde watermolecule besproken hierboven een simulatie binnen het kanonisch ensemble uitgevoerd voor twee thermostaattijdsconstanten ($\tau_T = 10$ fs en $\tau_T = 100$ fs), en drie verschillende ketenlengtes ($m = 1, 3$ en 6 schakels). De resultaten van deze simulaties op de eerder besproken validatiegrootheden zijn weergegeven in Tabel 5.2.

Uit Tabel 5.2 volgt dat een langere keten voor een behouden grootte zorgt die meer variatie vertoont dan in het geval van een enkelvoudige schakel. Dit is niet zo verwonderlijk: hoe meer schakels de thermostaatketen bevat, hoe sterker de constante energie E_c afwijkt van de totale energie $E = \mathcal{K} + \mathcal{V}$. Zonder thermostaatketen zou deze afwijking terugvallen op de afwijking verwacht voor een simulatie volgens het microkanonische ensemble, hetgeen ongeveer een grootteorde kleiner is. Deze invloed op de standaardafwijking van de behouden grootte

Tabel 5.2: Invloed van de ketenlengte op de geconvergeerde grootheden voor de geïsoleerde watermolecule op een temperatuur van 300 K, zoals besproken in de tekst.

	1 schakel		3 schakels		6 schakels	
	10 fs	100 fs	10 fs	100 fs	10 fs	100 fs
$\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$	15.09 %	2.88 %	949.68 %	3.95 %	2959.66 %	7.85 %
$\langle T \rangle$ [K]	300.0	300.0	299.9	297.1	299.2	303.8
σ_T [K]	240.4	224.0	245.7	231.5	244.5	233.1
Δ_{pdf}	4.63 %	12.80 %	0.48 %	6.48 %	0.69 %	8.50 %
Δ_{cdf}	0.31 %	1.13 %	0.06 %	0.79 %	0.07 %	0.90 %

Tabel 5.3: Invloed van de Verlet-integratiestap op de geconvergeerde grootheden voor de geïsoleerde watermolecule op een temperatuur van 300 K, zoals besproken in de tekst.

	$\Delta t = 0.25$ fs		$\Delta t = 0.50$ fs	
	10 fs	100 fs	10 fs	100 fs
$\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$	112.53 %	0.84 %	949.68 %	3.95 %
$\langle T \rangle$ [K]	299.2	296.5	299.9	297.1
σ_T [K]	243.3	224.3	245.7	231.5
Δ_{pdf}	0.83 %	10.21 %	0.48 %	6.48 %
Δ_{cdf}	0.09 %	1.19 %	0.06 %	0.79 %

is vooral opvallend bij een thermostaattijdsconstante van 10 fs. Eerder werd gevonden dat voor deze tijdsconstante de behouden grootheid divergeert ten gevolge van een inefficiënte bemonstering. Deze divergentie neemt sterk toe met het aantal schakels, aangezien ieder van deze schakels met dezelfde frequentie beweegt, en de koppeling van deze frequentie met de karakteristieke frequenties van de watermolecule aanleiding geven tot te snelle resonanties. De behouden grootheid vertoont dus kleinere fluctuaties bij kortere ketens.

Het doel van deze ketens, zoals verklaard in Hoofdstuk 3, was ervoor te zorgen dat de beweging van het origineel systeem voldoende chaotisch is opdat de volledige beschikbare fase-ruimte zou bemonsterd worden, en aldus het ergodisch principe geldig is. Dit vindt men ook terug in de laatste vier regels van Tabel 5.2: hoewel voor elke ketenlengte de gemiddelde temperatuur zo goed als samenvalt met de opgelegde temperatuur, wordt de correcte temperatuursdistributie het best teruggevonden bij drie schakels. Zowel voor een kleiner aantal schakels (vanwege de schending van het ergodisch principe) als voor een groter aantal schakels (sterkere verstoring van het systeem) vindt men een slechtere overeenkomst. De keuze van de ketenlengte zal dus afhangen van het systeem waaraan een thermostaat aangelegd wordt: voor systemen met weinig vrijheidsgraden zal de keten langer dienen te zijn om te voldoen aan het ergodisch principe, terwijl men de thermostaatketen kan inkorten voor grotere systemen. Het is echter telkens raadzaam het effect van de lengte van de thermostaatketen op de temperatuursdistributie te bepalen.

Een laatste eigenschap van de thermostaatketen die de systeemeigenschappen kan beïnvloeden, is het tijdsinterval tussen het aanroepen van de thermostaatketen. In dit werk wordt de thermostaatketen op elke tijdsstap aangeroepen, zodat dit tijdsinterval zich herleidt tot de Verlet-integratiestap Δt . Naast de gebruikelijke tijdsstap $\Delta t = 0.50$ fs zijn simulaties uitgevoerd met de gehalveerde integratiestap $\Delta t = 0.25$ fs, waarbij de totale simulatieduur ongewijzigd blijft. De resultaten hiervan zijn, voor twee tijdsconstanten, weergegeven in Tabel 5.3.

Hoewel deze integratiestap de temperatuursdistributie nauwelijks lijkt te beïnvloeden, is er een duidelijke verbetering waar te nemen voor de behouden grootheid bij kleinere integratiestappen. Dit is niet verwonderlijk: uit vergelijking (2.2.40), met $P = t/\Delta t$, volgt immers dat de fout geïntroduceerd via de Trotterexpansie van de orde $\exp((\Delta t)^2)$ is. Een kleinere integratiestap Δt zal dus ook de bijhorende discretisatiefout verkleinen. Aangezien deze discretisatiefout samen met de numerieke afrondingen de enige oorzaken zijn van de fluctuaties op de constante grootheid – theoretisch zouden deze fluctuaties namelijk wegvallen – zal een reductie van Δt leiden tot een behouden grootheid die minder fluctueert. Uiteraard dient dit afgewogen tegenover de langere simulatieduur: voor een halvering van de integratiestap wordt de computationele kost verdubbeld, terwijl de temperatuursdistributie in Tabel 5.3 niet substantieel beter benaderd wordt.

5.3 Invloed van de barostaat

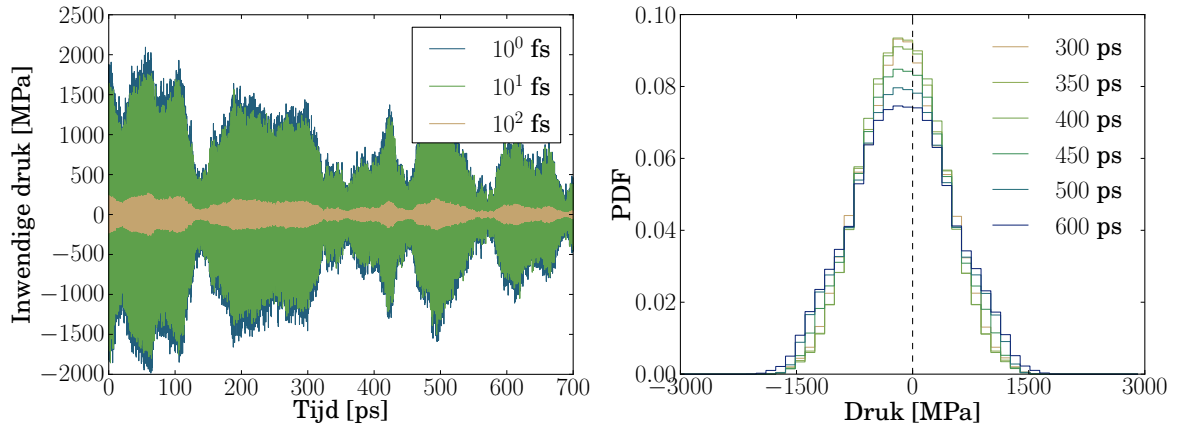
Net zoals de toevoeging van een thermostaat zal ook de toevoeging van een barostaat de bewegingsvergelijkingen van het originele systeem beïnvloeden, zodat de inwendige druk van het systeem overeenstemt met de opgelegde externe druk. Een complete validatie van de barostaat zou dan ook de gesimuleerde drukdistributie dienen te vergelijken met de theoretische distributie, gebaseerd op de inwendige druktensor

$$\mathbf{P}_{\text{int}} = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i \otimes \mathbf{p}'_i}{m_i} - \Xi \right], \text{ met } \Xi_{\mu\kappa} = \sum_{i \leq j} \sum_n (r_{j,\mu} - r_{i,\mu} + R_{n,\mu}) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}}. \quad (5.3.1)$$

Het is echter duidelijk dat dit niet zo voor de hand liggend is als bij de theoretische temperatuursdistributie, die kon afgeleid worden op basis van de Maxwell–Boltzmannverdeling. Voor de inwendige druktensor is naast de verdeling van de snelheden immers ook de volumedistributie en de distributie van de viriaaltensor noodzakelijk. Daarom zal de bespreking hier zich beperken tot de bespreking van de gemiddelde druk en de standaardafwijking als functie van de verschillende barostaateigenschappen, zonder de volledige distributie te vergelijken.

Een tweede observatie die de validatie van de barostaat bemoeilijkt, zijn de fluctuaties in de inwendige druk, die verscheidene grootteordes groter kunnen zijn dan de opgelegde externe druk, zoals zichtbaar is in het linkerpaneel van Figuur 5.6. In deze figuur is de inwendige druk als functie van de tijd in de simulatie weergegeven, voor een opgelegde externe druk van 0.10 MPa, waarbij de inwendige druk uitgemiddeld werd over een tijdsbereik van 1, 10 en 100 fs – bemerk dat een tijdsbereik van 0.5 fs zou overeenstemmen met het origineel signaal. Voor dit origineel signaal en de uitgemiddelde waarden over een tijdsbereik kleiner dan 100 fs bemerkt men fluctuaties van de orde GPa – 10000 keer groter dan de opgelegde druk. Dit effect verkleint weliswaar bij het kiezen van een groter tijdsbereik waarover uitgemiddeld wordt, maar zelfs na een uitmiddeling over 100 fs zijn de fluctuaties van de orde 100 MPa.

Deze observatie sterkt het vermoeden dat de barostaat heel traag naar zijn evenwichtswaarde zal convergeren, hetgeen ook bevestigd wordt in het rechterpaneel van Figuur 5.6. In deze figuur is de probabiliteitsdichtheidsfunctie van de inwendige druk uitgezet. Deze distributie werd verkregen door de inwendige druk te beschouwen in elk punt van de simulatie, startend van het laatste punt, en terugwerkend tot de simulatieduur in de legende bereikt is. Het is duidelijk dat de distributie nog niet volledig geconvergeerd is, daar de distributie gepiekt wordt naar het einde van de simulatie toe. De gemiddelde inwendige druk horende bij deze distributie, -0.35 MPa, valt dan ook nog niet samen met de opgelegde externe druk van

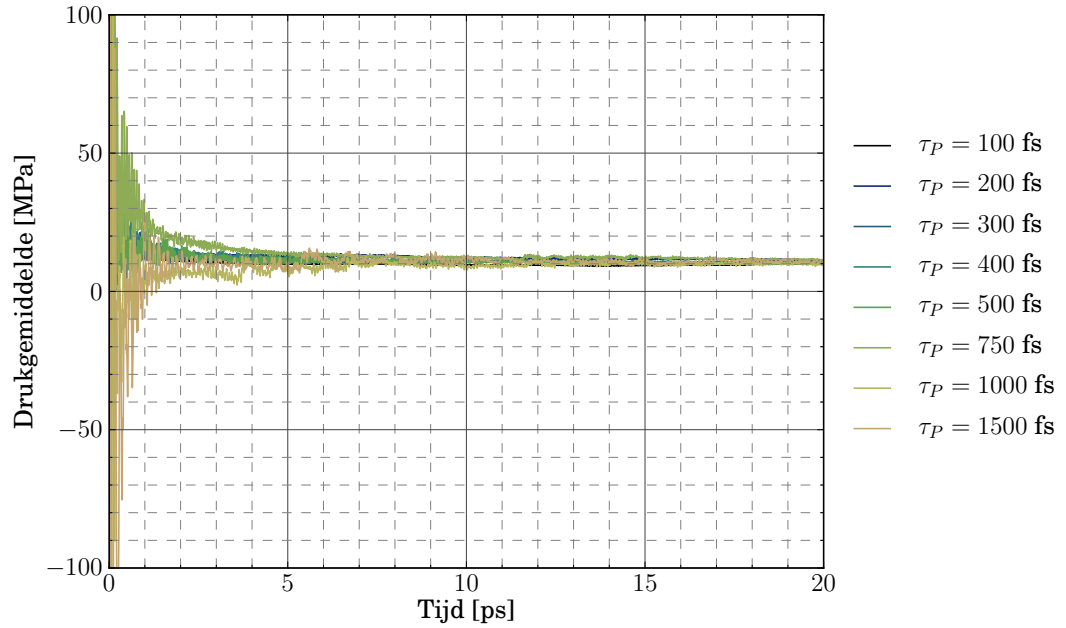


Figuur 5.6: Verdeling van de inwendige druk voor een NPT-simulatie van 512 koolstofatomen in de diamantstructuur bij een opgelegde temperatuur $T = 300$ K en een opgelegde druk $P = 0.1$ MPa, met tijdsconstanten $\tau_T = 100$ fs en $\tau_P = 1000$ ps en een integratiestap $\Delta t = 0.5$ fs. **Links:** De inwendige druk als functie van de simulatieduur, uitgemiddeld over drie verschillende tijdsbereiken. **Rechts:** Distributie van de inwendige druk voor verschillende simulatieduren.

0.10 MPa. Bovendien leiden verschillende beginconfiguraties tot drukdistributies die nog niet samenvallen na een simulatie van 700 ps, hetgeen aantoont dat op deze tijdschaal het ergodisch principe nog niet voldaan is.

Hoewel de trage convergentie van de barostaat een gekend probleem is [60], zijn er verscheidene argumenten die de keuze voor diamant als testsysteem niet optimaal maken. Diamant is een rigide structuur, waardoor uitwisseling van energie tussen de verschillende vrijheidsgraden minder vlot verloopt dan bij buigzamere materialen. Bovendien werd een minimaal krachtveld gebruikt voor het opstellen van de PES, waarbij enkel harmonische termen in de bindingslengte en de bindingshoeken gedefinieerd werden, samen met een MM3-vanderwaalsbijdrage. Deze laatste bijdrage is primordiaal in het vinden van een thermisch evenwicht, zoals gebleken is uit een voorafgaande simulatie in het microkanonisch ensemble.

Deze argumenten in acht genomen, lijkt het voor de hand liggend de kwaliteit van de barostaat te valideren aan de hand van simulaties op MIL-53(Al), dat een veel minder rigide structuur bezit, en waarvoor het krachtveld geoptimaliseerd werd met het oog op het nabootsen van het kwantummechanisch gedrag. In het vervolg van dit paragraaf zullen dan ook enkel simulaties op dit nanoporeus materiaal behandeld worden, gebruikmakend van het krachtveld ontwikkeld door Vanduyfhuys *et al.* [6], waarbij de sterkte ϵ van de vanderwaalskracht herschaald is met een factor 0.85 teneinde een correct energieverval tussen de open en gesloten MIL-53(Al)-structuur terug te vinden. Tenzij anders vermeld, worden deze simulaties uitgevoerd op een druk van 10 MPa en een temperatuur van 300 K, met respectievelijke tijdsconstanten $\tau_T = 100$ fs en $\tau_P = 1000$ ps en een Verlet-integratiestap die 0.5 fs bedraagt. De eenheidscel voor de simulatie bestaat uit 152 atomen (overeenstemmend met twee conventionele eenheidscellen voor MIL-53(Al)), terwijl een enkelvoudige Nosé-Hooverthermostaatketen gebruikt wordt. Wegens computationele beperkingen zijn deze simulaties beperkt tot een maximale simulatieduur van 500 ps.



Figuur 5.7: Drukgemiddelde voor een NPT-simulatie van een periodieke MIL-53(Al)-structuur, berekend als gemiddelde over de instantane inwendige druk over de gegeven simulatieduur voor verschillende barostaattijdsconstanten τ_P .

Tabel 5.4: Invloed van de barostaattijdsconstante τ_P op de geconvergeerde grootheden voor een periodiek MIL-53(Al)-rooster bij een externe druk van 10 MPa, zoals besproken in de tekst.

	100 fs	200 fs	300 fs	400 fs	500 fs	750 fs	1000 fs	1500 fs
$\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$	7.25 %	7.44 %	7.58 %	7.67 %	8.60 %	8.64 %	9.59 %	9.57 %
$\langle P \rangle$ [MPa]	10.36	9.97	9.98	10.02	9.97	10.05	9.78	9.92
σ_P [MPa]	587.1	535.4	537.32	548.6	552.1	556.4	552.5	552.2

5.3.1 Invloed van de barostaat op drukgerelateerde grootheden

Net als bij de bespreking van de thermostaat zal voor de validatie van de barostaat de gemiddelde interne druk, zijn standaardafwijking en de fluctuaties op de energetische grootheid uit de eerste sectie van dit hoofdstuk behandeld worden; dit laatste via de grootheid $\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$. De constante energetische grootheid van beweging E_c is in dit ensemble gegeven door vergelijking (4.3.10), terwijl voor de bepaling van de drukdistributie de eerste 100 ps van de simulatie niet beschouwd worden wegens equilibratiedoeleinden.

In Tabel 5.4 is de invloed weergegeven van de barostaatmassa op de hierboven besproken grootheden, voor een simulatie op 10 MPa. De meest opvallende observatie hier is de grootte van de standaardafwijking σ_P ten opzichte van de gemiddelde waarde $\langle P \rangle$, hetgeen reeds in Figuur 5.6 duidelijk was voor diamant, en hier dus bevestigd wordt voor MIL-53(Al) met een verhouding $\sigma_P / \langle P \rangle \cong 55$. Voorts blijkt de fout op de constante grootheid nagenoeg constant als functie van de barostaatmassa, in tegenstelling tot hetgeen waargenomen werd voor de thermostaat in Tabel 5.1. De gebruikte barostaattijdsconstanten zijn immers veel groter dan de karakteristieke tijdsconstanten van het systeem, zodat de koppeling tussen de barostaat en het systeem hier – in tegenstelling tot bij de thermostaat – niet leidt tot resonanties die inefficiënt bemonsterd worden.

Tabel 5.5: Invloed van de opgelegde druk P op de geconvergeerde grootheden voor een periodiek MIL-53(Al)-rooster bij een barostaattijdsconstante $\tau_P = 1000$ fs, zoals besproken in de tekst.

P [MPa]	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3
$\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$	8.90 %	8.43 %	9.11 %	9.77 %	9.08 %	8.77 %	8.65 %
$\langle P \rangle / P$	-33.3	-5.06	-0.226	1.03	0.991	1.00	1.00
σ_P [MPa]	555.6	558.0	539.4	546.9	551.9	593.4	632.4

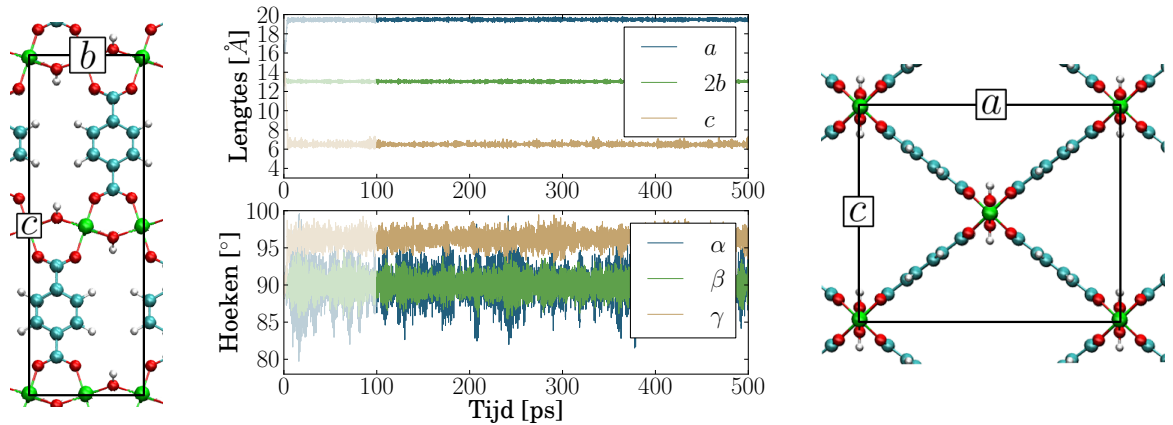
Tabel 5.6: Invloed van de Verlet-integratiestap op de geconvergeerde grootheden voor een periodiek MIL-53(Al)-rooster bij een externe druk van 10 MPa, zoals besproken in de tekst.

	$\Delta t = 0.25$ fs		$\Delta t = 0.50$ fs	
	100 fs	1000 fs	100 fs	1000 fs
$\sigma_{E_c} / \sigma_{E_{kin}}$	3.25 %	4.14 %	7.25 %	9.59 %
$\langle P \rangle$ [MPa]	9.73	9.94	10.36	9.78
σ_P [MPa]	502.74	526.5	587.1	552.5

Ook wat betreft de gesimuleerde druk zijn voor een opgelegde druk van 10 MPa de afwijkingen tussen het gesimuleerde drukgemiddelde en de opgelegde druk te verwaarlozen ten opzichte van de standaardafwijking van de interne druk. Er kan dus besloten worden dat de barostaatmassa de dynamica van het systeem veel minder beïnvloedt dan de thermostaatmassa, behalve uiteraard wat betreft de snelheid waarmee het evenwicht bereikt wordt. In Figuur 5.7 is het voortschrijdend drukgemiddelde weergegeven als functie van de simulatieduur. Uit deze figuur volgt dat, analoog aan de bespreking bij de thermostaat, een grotere barostaattijdsconstante leidt tot een tragere equilibratie van de inwendige druk. Op basis van zuiver drukgerelateerde grootheden lijkt een kleinere barostaattijdsconstante, van de orde 200–300 fs, dus het snelst naar een correcte inwendige druk te convergeren. Net zoals bij de bespreking van de thermostaat dient hier een evenwicht gevonden te worden tussen een equilibratie die niet te snel is, zodat de dynamische grootheden van het origineel systeem niet te sterk verstoord worden, maar evenmin te traag is en zo zou leiden tot te lange simulaties.

In Tabel 5.4 blijkt de gemiddelde inwendige druk na een simulatie van 500 ps slechts enkele tienden van een procent af te wijken op de aangelegde interne druk. Echter, gezien de grote fluctuaties in de inwendige energie, is het niet onlogisch dat bij lagere drukken de relatieve afwijking op de aangelegde druk veel groter kan zijn, zoals het diamantvoorbeeld bij het begin van deze sectie aantoonde. In Tabel 5.5 zijn de validatiegrootheden weergegeven voor NPT -simulaties met een duur van 500 ps bij verschillende externe drukken, maar met een constante barostaatmassa. Uit deze tabel is duidelijk dat drukken kleiner dan ongeveer 0.1 MPa niet als gemiddelde bereikt worden na deze simulatieduur, terwijl hogere drukken wel goed beschreven worden in de simulatie. Voor deze lagere drukken zal het aldus noodzakelijk zijn langer te simuleren, gebruik te maken van een multistapintegrator, of het aantal atomen in de simulatiecel te vergroten [61]. Men verwacht immers dat $\sigma_P / \langle P \rangle \approx 1 / \sqrt{N}$, met N het aantal atomen, zodat de fluctuaties zullen afnemen bij grotere simulatiecellen, en zodoende de opgelegde druk correcter benaderd wordt.

De laatste barostaatparameter die hier besproken wordt, is de periode tussen het opeenvolgend aanroepen van de barostaat. Voor de simulaties in dit werk wordt de barostaat op elke tijdsstap aangeroepen, waardoor deze periode gelijk is aan de Verlet-integratiestap Δt . Om de invloed hiervan te bespreken, is naast de gebruikelijke integratiestap $\Delta t = 0.50$ fs, deze ook gehalveerd



Figuur 5.8: Evolutie van de celparameters voor een simulatiecel van MIL-53(Al) in een NPT-simulatie bij een opgelegde temperatuur $T = 300$ K en een opgelegde druk $P = 10$ MPa, met tijdsconstanten $\tau_T = 100$ fs en $\tau_P = 1000$ ps en een integratiestap $\Delta t = 0.5$ fs. Eveneens weergegeven is het zijaanzicht (links) en het bovenaanzicht (rechts) van een conventionele MIL-53(Al)-eenheidscel in de open structuur, met aanduiding van de simulatiecelparameters.

tot 0.25 fs bij barostaattijdsconstanten van 100 en 1000 fs, terwijl de totale simulatieduur constant blijft. Uit de resultaten in Tabel 5.5 blijkt dat het verkleinen van deze integratiestap zowel de fluctuaties op de behouden grootte als op de druk verkleint, maar weinig effect heeft op de gemiddelde gesimuleerde druk. Het verkleinen van de fluctuaties op de behouden grootte is verwacht, op basis van dezelfde redenering als gevolgd bij de thermostat: door de eindige Trotterdiscretisatie van de bewegingsvergelijkingen worden fouten geïntroduceerd die schalen met $\exp((\Delta t)^2)$.

5.3.2 Invloed van de barostaat op de celparameters van MIL-53(Al)*np*

In voorgaande paragraaf werd de invloed van de barostaatparameters op de theoretische behouden grootte en de drukdistributie bepaald. Vooral de invloed van de barostaattijdsconstante bleek beperkt te zijn binnen een bepaald bereik. Bij een typische simulatie in het isobaar-isotherm ensemble ligt de interesse echter vaker bij experimenteel toegankelijker grootheden, zoals bijvoorbeeld de vorm van de eenheidscel van het beschouwde rooster. In deze paragraaf zal dan ook de invloed van de barostaatmassa en de Verlet-integratiestap op de vorm van de simulatiecel voor MIL-53(Al)*np* bepaald worden. Hierbij wordt gewerkt met dezelfde simulatieparameters als vermeld in voorgaande paragraaf. De vorm zal vervolgens vergeleken worden met de experimentele waarden op kamertemperatuur en atmosferedruk verkregen via X-stralendiffractie-experimenten op een poeder van MIL-53(Al)*np* [62].

In Figuur 5.8 is het typische verloop van de celparameters van MIL-53(Al) weergegeven als functie van de simulatieduur in een NPT-simulatie bij 300 K en 10 MPa. De initiële configuratie waarbij de simulatie start, is weergegeven in zijaanzicht (linkerpaneel) en bovenaanzicht (rechterpaneel) met aanduiding van de celparameters, en is de zogenaamde open structuur. De hoeken α , β en γ zijn gedefinieerd als de hoeken ingesloten door de celvectoren \mathbf{b} en \mathbf{c} , \mathbf{a} en \mathbf{c} , respectievelijk \mathbf{a} en \mathbf{b} . Bemerkt dat de simulatiecel bestaat uit twee eenheidscellen, waarbij twee conventionele eenheidscellen langsheen de b -as beschouwd worden. Op deze manier zijn de drie cellengtes voor de open structuur nagenoeg gelijk (13.2, 16.7 en 12.8 Å), hetgeen toelaat de krachten efficiënter te evalueren. Bij voldoende hoge druk gaat deze open structuur vrijwel

Tabel 5.7: Invloed van de barostaatmassa op de gesimuleerde celparameters voor MIL-53(Al)*np* bij een extern aangelegde druk van 10 MPa.

	100 fs	200 fs	300 fs	400 fs	500 fs	750 fs	1000 fs	1500 fs	Exp [62]
a [Å]	19.48	19.48	19.48	19.48	19.48	19.48	19.48	19.48	20.82
b [Å]	6.518	6.518	6.518	6.518	6.518	6.518	6.518	6.518	6.607
c [Å]	6.540	6.530	6.534	6.539	6.530	6.529	6.517	6.521	6.871
α [°]	90.00	90.00	90.03	89.99	90.01	89.99	90.01	90.03	90.00
β [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.01	90.00	90.00
γ [°]	96.20	96.24	96.22	96.24	96.26	83.77	96.22	96.32	113.95

Tabel 5.8: Invloed van de Verlet-integratiestap op de gesimuleerde celparameters voor MIL-53(Al)*np* bij een extern aangelegde druk van 10 MPa.

	$\Delta t = 0.25$ fs		$\Delta t = 0.50$ fs		Exp [62]
	100 fs	1000 fs	100 fs	1000 fs	
a [Å]	19.48	19.48	19.48	19.48	20.82
b [Å]	6.519	6.517	6.518	6.518	6.607
c [Å]	6.537	6.540	6.540	6.517	6.871
α [°]	90.03	90.00	90.00	90.01	90.00
β [°]	89.99	90.00	90.00	90.01	90.00
γ [°]	83.88	96.26	96.20	96.22	113.95

onmiddellijk over naar de gesloten structuur – hierbij wordt gerefereerd aan Hoofdstuk 6 voor een kwantitatieve definitie van het begrip ‘onmiddellijk’. Indien de eerste 100 ps van de simulatie niet in rekening gebracht worden, wordt dus enkel de gesloten structuur bemonsterd.

In Tabellen 5.7 en 5.8 zijn de gemiddelde waarden van de celparameters van een conventionele MIL-53(Al)-eenheidscel weergegeven, zoals bepaald uit een MD-simulatie in het isobaar-isotherm ensemble bij 10 MPa en 300 K, waarbij de eerste 100 ps van de simulatie niet in rekening gebracht zijn. Men bemerkt de opvallende onafhankelijkheid van deze celparameters van de barostaatmassa en de integratiestap, hetgeen er dus op wijst dat de keuze van deze grootheden in grote mate vrij is. Bovendien komen deze celparameters in goede mate overeen met de experimenteel geobserveerde waarden, rekening houdend dat de simulatie op een hogere druk uitgevoerd is dan het experiment. De enige aanzienlijke afwijking is terug te vinden op de hoek γ . Aangezien de structuur symmetrisch is onder de omklapping $\gamma \rightarrow \pi - \gamma$, betekent dit eveneens dat de hoek van 83.77° equivalent is met 96.23° , en dus aansluit bij de andere resultaten, die ongeveer 17° afwijken ten opzichte van de experimentele data op atmosferedruk.

Uit deze simulaties zou men kunnen afleiden dat de invloed van de barostaatparameters op de gesimuleerde grootheden beperkt is. Zoals echter zal blijken bij de bespreking van het ademend gedrag van MIL-53(Al) in Hoofdstuk 6.3 heeft deze barostaatmassa wel degelijk een niet-verwaarloosbare invloed op dynamische grootheden, waarbij het tijdsgedrag expliciet van belang is.

5.4 Vermogensspectrum

Als laatste validatiemethode zal het vermogensspectrum van de geïsoleerde watermoleculen en de periodieke MIL-53(Al)-structuur besproken worden in het kanonisch, respectievelijk

isobaar–isotherm ensemble. Hiervoor wordt eerst op basis van elk van de scalaire snelheidscomponenten $v_{i,\mu}$ een partieel frequentiespectrum $S_{i\mu}$ gedefinieerd via de discrete fouriertransformatie van deze snelheidscomponenten, volgens

$$S_{i\mu}(k\Delta f) = \sum_{m=a}^{a+l-1} v_{i,\mu}(m) \exp\left[-2\pi j \frac{mk}{l}\right], \quad \text{voor } k = 0, \dots, \left\lfloor \frac{l-1}{2} \right\rfloor. \quad (5.4.1)$$

Hierbij zijn enkel de atomaire snelheden vanaf het simulatiemoment $a\Delta t$ tot $(a+l-1)\Delta t$ in rekening gebracht – met dus een totale simulatieduur $l\Delta t$, en is Δf de frequentiestap, bepaald door $\Delta f = 1/(l\Delta t)$. Aangezien enkel de positieve frequenties in rekening gebracht worden, is de maximale frequentie die mogelijkwijze bevat kan zijn in dit spectrum gegeven door $f_m = \Delta f \lfloor (l-1)/2 \rfloor$.

Op basis van dit partieel frequentiespectrum $S_{i\mu}$ kan nu het vermogenspectrum P bepaald worden na sommatie over alle componenten $\mu = x, y, z$ en atomen $i = 1, \dots, n$ van de gekwadeerde absolute frequentiespectra:

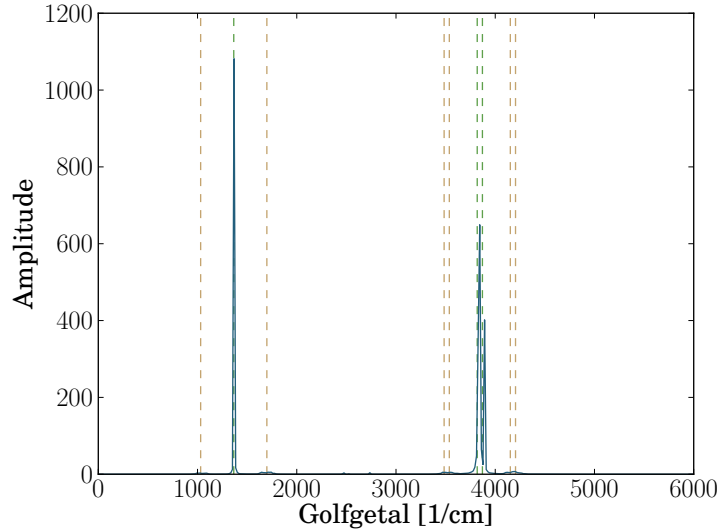
$$P(k\Delta f) = \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=x,y,z} |S_{i\mu}(k\Delta f)|^2, \quad \text{voor } k = 0, \dots, \left\lfloor \frac{l-1}{2} \right\rfloor. \quad (5.4.2)$$

Dit vermogenspectrum bevat veel informatie. In eerste instantie worden uiteraard de eigenfrequenties van het systeem blootgelegd. Aangezien deze frequenties ook via een statische NMA–berekening kunnen bepaald worden – in dit werk wordt gebruikgemaakt van het simulatiepakket TAMkin [63] – geldt dit spectrum als een extra validatiemethode. Bovendien kan uit deze frequenties eveneens de vibrationele temperatuur bepaald worden, die, zoals in Hoofdstuk 6.2 aangetoond, kan aangewend worden om te bepalen of de klassieke benadering gebruikt in Moleculaire Dynamica overeenstemt met hetgeen men op zuiver kwantummechanische wijze zou berekenen. Ten slotte kunnen uit dit frequentiespectrum ook de thermostaatbijdragen geëxtraheerd worden, hetgeen de in Hoofdstuk 5.1 vermelde resonantie tussen een eigenmode van het systeem en de thermostaatketen kan verklaren.

5.4.1 Het vermogenspectrum van water uit een NVT–simulatie

Dankzij het beperkt aantal vrijheidsgraden in een geïsoleerde watermolecule – wegens behoud van massamiddelpuntsimpuls en impulsmoment zijn er slechts drie overblijvende vrijheidsgraden – zal het vermogenspectrum van water eenvoudig te interpreteren zijn. Met iedere vrijheidsgraad correspondeert immers een eigenmode met bijhorende eigenfrequentie ω_i , waardoor een vermogenspectrum met drie pieken verwacht wordt. Op basis van een DFT–berekening (met de B3LYP–functionaal en de 6–311+G(d,p) basisset) worden de drie eigenfrequenties berekend als 1603 cm^{-1} , 3818 cm^{-1} en 3923 cm^{-1} . Deze frequenties stemmen overeen met de zogenaamde *bending* mode, en de symmetrische en antisymmetrische *stretching* mode van water.

In Figuur 5.9 is het vermogenspectrum in het blauw weergegeven, zoals dit volgt uit de NVT–simulatie van de geïsoleerde watermolecule uit het rechterpaneel van Figuur 5.1. Men bemerkt inderdaad drie pieken, die nagenoeg samenvallen met de eigenfrequenties bepaald uit een DFT–berekening (aangeduid in het groen). Bovendien blijken er additionele kleine piekjes te ontstaan rond de in het bruin aangeduide frequenties. Deze frequenties stemmen overeen met een koppeling tussen de thermostaat en het systeem. Deze koppeling is een direct gevolg van de eerste term in het rechterlid van vergelijking (3.4.32). Immers, substitueren van vergelijking



Figuur 5.9: Gesimuleerd frequentiespectrum voor de geïsoleerde watermolecule uit Figuur 5.1, met een thermostaattijdsconstante $\tau_T = 100$ fs, als functie van het spectroscopisch golfgetal. In het groen zijn locaties van de eigenfrequenties van het systeem aangeduid (op basis van een statische berekening), terwijl in het bruin de koppeling van deze eigenfrequenties met de thermostaat weergegeven zijn.

(3.4.31) in vergelijking (3.4.32) levert:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}'_i(t')}{dt'^2} = -m_i \frac{p'_{\xi,1}(t')}{Q_1} \frac{d\mathbf{r}'_i(t')}{dt'} - \mathbf{F}_i(t'), \quad \text{voor } i = 1, \dots, n, \quad (5.4.3)$$

met $\mathbf{F}_i = \nabla_{\mathbf{r}'_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}'^n)$. Na Taylorexpanctie van deze uitdrukking in de verplaatsingen $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i,0}$, waarbij $\partial \mathbf{F}_i / \partial \mathbf{x}_i = \mathbf{0}$ in het evenwichtspunt, bekomt men in matrixnotatie

$$\mathbf{M} \frac{d^2 \mathbf{x}(t')}{dt'^2} = -\frac{p'_{\xi,1}(t')}{Q_1} \mathbf{M} \frac{d\mathbf{x}(t')}{dt'} - \mathbf{H} \mathbf{x}(t'), \quad (5.4.4)$$

waarbij \mathbf{M} de $(3n \times 3n)$ massamatrix voorstelt, \mathbf{H} de $(3n \times 3n)$ Hessiaan is, en \mathbf{x} een $3n$ -dimensionale vector is die de verplaatsingen langsheen de verschillende eigenmodes voorstelt.

Met behulp van de theorie rond fouriertransformatie kan deze uitdrukking vanuit het tijdsdomein naar het frequentiedomein getransformeerd worden. Rekening houdend met de tijdsafhankelijkheid bevat in $p'_{\xi,1}$ en \mathbf{x} levert dit:

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{v}(\omega) &= -\frac{\mathbf{M}}{Q_1} \mathcal{F} \left\{ p'_{\xi,1}(t') \frac{d\mathbf{x}(t')}{dt'} \right\}(\omega) - \mathbf{H} \mathbf{v}(\omega) \\ &= j\omega \frac{\mathcal{F} \{ p'_{\xi,1}(t') \}(\omega)}{Q_1} * \mathbf{M} \mathbf{v}(\omega) - \mathbf{H} \mathbf{v}(\omega), \end{aligned} \quad (5.4.5)$$

met $\mathbf{v} = \mathcal{F} \{ \mathbf{x}(t) \}$, en waarbij $*$ de convolutieoperator voorstelt. Onderstel nu dat $p'_{\xi,1}$ een signaal is dat bestaat uit een som van cosinusmodes: $p'_{\xi,1}(t') = \sum_m c_m \cos(\omega_m t')$. Aangezien

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \{ \cos(\omega_m t') \}(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(j\omega_m t') + \exp(-j\omega_m t')] \exp(-j\omega t') dt' \\ &= \frac{\pi}{2} [\delta(\omega - \omega_m) + \delta(\omega + \omega_m)], \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

wordt het fouriergetransformeerde $p'_{\xi,1}$ -signaal:

$$\mathcal{F}\{p'_{\xi,1}(t')\}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_m c_m [\delta(\omega - \omega_m) + \delta(\omega + \omega_m)]. \quad (5.4.7)$$

In vergelijking (5.4.5) treden dus convoluties op van $\mathbf{v}(\omega)$ met de verschoven δ -distributies $\delta(\omega \pm \omega_m)$. Het resultaat van deze convolutie is een som van verschoven \mathbf{v} -signalen, zo dat

$$(\mathbf{H} - \omega^2 \mathbf{M})\mathbf{v}(\omega) = j \frac{\omega}{Q_1} \frac{\pi}{2} \sum_m c_m \mathbf{M} [\mathbf{v}(\omega - \omega_m) + \mathbf{v}(\omega + \omega_m)]. \quad (5.4.8)$$

De eigenfrequenties ω_o van het ongestoorde systeem kunnen gevonden worden door in vorige vergelijking $c_m = 0$ te stellen, voor alle m , en zodoende de thermostaat af te schakelen. Voor het systeem met thermostaat zullen de eigenfrequenties ω_i moeten voldoen aan de volledige vergelijking (5.4.8). Op basis van het rechterlid van deze vergelijking wordt aldus een verschuiving van de pieken over $\pm\omega_m$ verwacht, met ω_m de frequenties waarmee de thermostaat aangedreven wordt. Zij τ_T de tijdsconstante waarvoor de thermostaat berekend is, dan wordt hieraan een frequentie $f_T = 1/\tau_T$ geassocieerd. Voor de hier gebruikte thermostaattijdsconstante van 100 fs betekent dit een frequentie $\sigma = 1/(c\tau_T) = 334 \text{ cm}^{-1}$, hetgeen ook uit Figuur 5.9 volgt.

Met behulp van dit frequentiespectrum kan ook een maximale vibrationele temperatuur bepaald worden, via

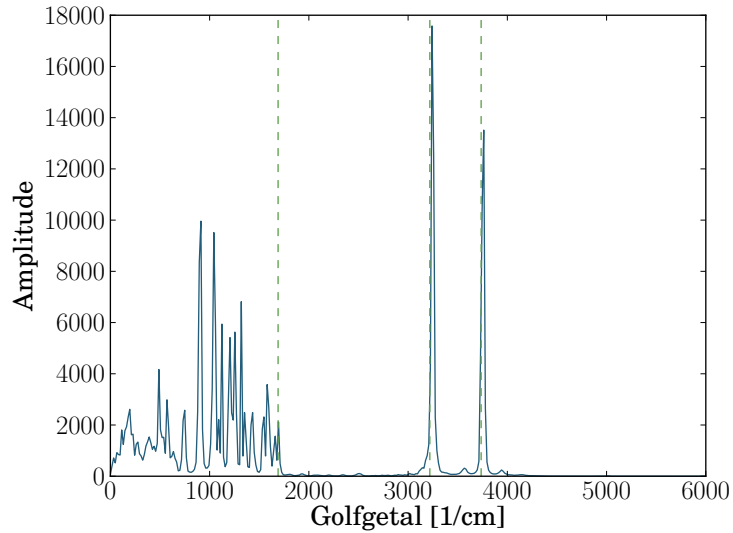
$$\Theta_{vib,max} = \frac{hf_{max}}{k_B} = 5644 \text{ K}. \quad (5.4.9)$$

Dit betekent dat enkel voor temperaturen hoger dan 5644 K de kwantummechanische som over energie-eigenmodes in de partitiefunctie mag vervangen worden door een integraal over de faseruimte. De consequenties van deze hoge vibrationele temperatuur op de gesimuleerde grootheden is besproken in Hoofdstuk 6.2.

5.4.2 Het vermogensspectrum van MIL-53(Al)*np* uit een NPT-simulatie

Het vermogensspectrum van de gesloten MIL-53(Al)-structuur, zoals weergegeven in Figuur 5.10, is complexer dan dat van de geïsoleerde watermolecule uit de vorige paragraaf. Dit wordt veroorzaakt door de toename van het aantal vrijheidsgraden. Met 152 atomen in de simulatiecel en enkel behoud van massamiddelpuntsimpuls bevat dit systeem 453 vibrationele eigenmodes, en evenveel eigenfrequenties. Door de opeenhoping van de discrete pieken zal – vooral bij lage frequenties, waar er veel zulke pieken zijn – een meer continu spectrum ontstaan, waardoor het moeilijker wordt de eigenmodes horende bij deze frequenties te connecteren aan bepaalde functionele groepen. Voor de koolstof-koolstof- en de koolstof-zuurstofbindingen verwacht men telkens frequenties bevat tussen de 800 en 1900 cm^{-1} , terwijl de bewegingen waarbij het zwaardere metaaloxide aangeslagen wordt, gekenmerkt worden door lagere frequenties. In Figuur 5.10 bemerkt men in dit frequentiebereik inderdaad de verwachte ophoping van pieken.

Aan de hogere frequenties kan echter wel eenduidig een beweging gehecht worden. Uit een statische NMA-berekening volgt dat de hoogste frequenties gebruikmakende van het eerder vermelde krachtveld gegeven worden door 1690 cm^{-1} , 3219 cm^{-1} en 3736 cm^{-1} , overeenstemmend met de *stretching* eigenmodes van de dubbele koolstof-koolstofbinding, en de eenvoudige koolstof-waterstof en zuurstof-waterstofbinding. Deze laatste frequentie komt inderdaad vrijwel overeen met hetgeen eerder in de simulatie van een geïsoleerde watermolecule



Figuur 5.10: Gesimuleerd frequentiespectrum voor MIL-53(Al)np uit Figuur 5.8, met een thermostaat-tijdsconstante van 100 fs en een barostaattijdsconstante van 1000 fs, als functie van het spectroscopisch golfgetal.

teruggevonden werd, op afwijkingen na die te wijten zijn aan de verschillende atomaire omgeving voor beide molecules. Aangezien de hoogste frequentie ook hier bepaald wordt door een zuurstof–waterstofbinding, zal de vibrationele temperatuur van MIL-53(Al) nagenoeg gelijk zijn aan die van water:

$$\Theta_{vib,max} = \frac{hf_{max}}{k_B} = 5382 \text{ K}, \quad (5.4.10)$$

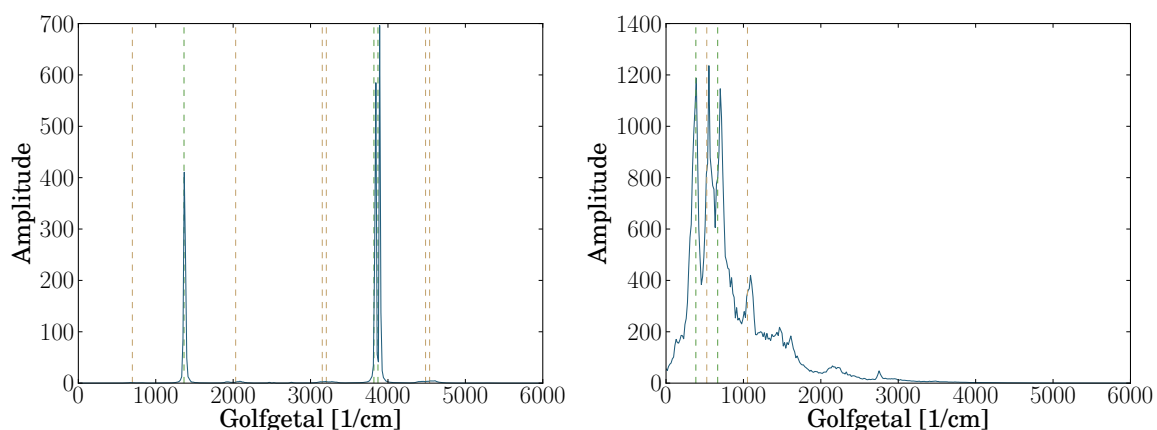
opnieuw leidend tot dezelfde consequenties wat betreft het vervangen van de kwantummechanische sommatie tot een klassieke integraal.

Bemerk eveneens de schijnbare afwezigheid in Figuur 5.10 van de pieken geïntroduceerd door de koppeling van de thermostaat en barostaat met het systeem. Deze schijnbare afwezigheid is het gevolg van de degeneratie van de verschillende eigenmodes, die ervoor zorgen dat de pieken veroorzaakt door deze eigenmodes veel sterker zijn dan de eventuele thermostaatpieken. Bemerk bovendien dat de barostaatpieken overeenstemmen met een grotere tijdsconstante, en dus een kleinere frequentie. Bijgevolg zal de koppeling van de barostaat met het systeem leiden tot pieken die veel dicht bij de originele pieken gelegen zijn, waardoor de barostaatpieken verdwijnen in de veel grotere pieken bij de eigenfrequenties van het systeem.

5.4.3 Invloed van de thermostaatmassa's op het vermogenspectrum

Om de beweringen met betrekking tot de koppeling tussen de thermostaat en het systeem in de bespreking hierboven te staven, zal het frequentiespectrum geassocieerd aan eenzelfde *NVT*-simulatie als in Figuur 5.9 gegenereerd worden, maar met een verschillende thermostaattijdsconstante. Uit de verklaring hierboven zouden dan ook de pieken veroorzaakt door de koppeling tussen het systeem en de thermostaat moeten verschuiven.

In Figuur 5.11 is het resultaat van een *NVT*-simulatie op een geïsoleerde watermolecule weergegeven, met dezelfde parameterwaarden als gebruikt in Figuur 5.1, behalve een gewijzigde thermostaattijdsconstante van 50 fs. Bij deze lagere thermostaattijdsconstante hoort een hogere



Figuur 5.11: *Links:* Gesimuleerd frequentiespectrum voor het de geïsoleerde watermolecule uit Figuur 5.1, maar met een thermostaattijdsconstante $\tau_T = 50$ fs, als functie van het spectroscopisch golfgetal. In het groen zijn locaties van de eigenfrequenties van het systeem aangeduid (op basis van een statische berekening), terwijl in het bruin de koppeling van deze eigenfrequenties met de thermostaat weergegeven zijn. *Rechts:* Gesimuleerd frequentiespectrum behorende bij de thermostaatvariabelen van de simulatie in het linkerpaneel, met aanduiding van de verwachte thermostaatpieken (groen) en de onderlinge koppeling (bruin).

frequentie van 667 cm^{-1} . Dit betekent dat men verwacht dat de pieken ontstaan door de koppeling tussen de thermostaat en het originele systeem ongeveer 667 cm^{-1} verwijderd zijn van de pieken overeenstemmend met de eigenfrequenties van het systeem. Dit is inderdaad duidelijk in het linkerpaneel van Figuur 5.11, waarbij opnieuw de bruine pieken de koppeling tussen thermostaat en systeem weergeven, die nu verder van de originele pieken verschoven zijn dan in Figuur 5.9.

Hoewel deze bespreking de indruk zou kunnen wekken dat de thermostaatvariabelen exact beschreven worden door deze tijdsconstante, is het duidelijk uit het rechterpaneel van Figuur 5.11 dat dit niet het geval is. In deze figuur is het frequentiespectrum geassocieerd aan de snelheden v'_ξ van de thermostaatvariabelen weergegeven. Indien deze snelheden – met eenheid s^{-1} – op dezelfde wijze zouden kunnen behandeld worden als de originele snelheden, verwacht men pieken bij frequenties van 667 cm^{-1} (overeenstemmend met de koppeling van de thermostaatschakels onderling) en bij $667/\sqrt{3} = 385 \text{ cm}^{-1}$ (bij de koppeling tussen de eerste thermostaatschakel en het systeem), eventueel aangevuld met pieken veroorzaakt door de koppeling van deze thermostaatschakels. Hoewel deze pieken inderdaad voorkomen in het rechterpaneel van Figuur 5.11, blijft een gedeelte van het continu spectrum onverklaard. Bovenstaande bespreking van de koppeling tussen de thermostaat en het origineel systeem, kan dus niet enkel de pieken in het frequentiespectrum van het origineel systeem beschrijven, maar bovendien ook de belangrijkste pieken in het thermostaatspectrum voorspellen. De continue achtergrond in dit thermostaatspectrum is echter nog niet verklaard, en zou een gevolg kunnen zijn van de breedte van de pieken, gecombineerd met een beperkte simulatieduur. Deze verstoren echter de resultaten bekomen uit de MD-simulaties niet.

Hoofdstuk 6

Thermische en mechanische karakterisatie van MIL-53

No amount of experimentation can ever prove me right; a single experiment can prove me wrong.

—Albert Einstein

6.1 Inleiding

In de voorgaande tekst werd een implementatie voorgesteld voor het simuleren van moleculaire systemen in het microkanonisch, kanonisch en isobaar-isotherm ensemble, en werden deze implementaties geïmplementeerd op basis van de validatiemethodes gedefinieerd in Hoofdstuk 5. In dit hoofdstuk zullen de bekomen algoritmes aangewend worden ter bepaling van de experimenteel toegankelijke warmtecapaciteit bij constant volume en het experimenteel waargenomen ademen van MIL-53(A1) bij voldoende hoge druk. Dit laatste fenomeen werd reeds ingeleid in Hoofdstuk 1.3, terwijl de relevante theorie rond warmtecapaciteiten hieronder kort beschreven wordt.

De warmtecapaciteit C is gedefinieerd als de verhouding van de energie – in de vorm van warmte Q – die aan een systeem dient toegevoegd te worden opdat de temperatuur van het systeem met één Kelvin zou toenemen tot die temperatuurstoename:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (6.1.1)$$

Het symbool d wijst erop dat Q geen toestandfunctie is, en dus dQ geen totale differentiaal voorstelt, maar een infinitesimaal kleine hoeveelheid. De warmtecapaciteit is bovendien afhankelijk van de randvoorwaarden die met deze warmtetoevoer gepaard gaan. De meest frequent aangehaalde randvoorwaarden leiden tot de warmtecapaciteit bij constant volume C_V en de warmtecapaciteit bij constante druk C_P :

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V \quad \text{en} \quad C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P, \quad (6.1.2)$$

waarbij deze eerste in de paragraaf hierna zal gesimuleerd worden.

Niet alleen zijn deze grootheden experimenteel toegankelijk, bovendien zijn ze ook theoretisch uitgebreid beschreven. Een eerste klassieke wet werd opgesteld door Dulong en Petit in 1819 [64], waarin empirisch opgemerkt werd dat de soortelijke warmte bij constante druk voor vaste stoffen op kamertemperatuur meestal $C_P = 3k_B$ per atoom bedraagt. Dit resultaat kan, steunend op de equipartitiewet, eenvoudig afgeleid worden. Volgens deze equipartitiewet dient aan elke vibrationele vrijheidsgraad binnen het systeem immers een energie $E = k_B T$ toegekend te worden, indien aangenomen wordt dat de beweging van deze vrijheidsgraad harmonisch is. Voor een atoom, met drie vrijheidsgraden, zou dit dus betekenen dat $E = 3k_B T$, waaruit inderdaad de voorvermelde warmtecapaciteit volgt.

Het is duidelijk dat in deze zuiver klassieke redenering geen kwantummechanische effecten in rekening genomen zijn. In het bijzonder wordt hier aangenomen dat de beschikbare energieniveaus voor de atoomkernen een continuüm vormen, waardoor elke sommatie over deze energieniveaus – bijvoorbeeld in het opstellen van de partitiefunctie – kan vervangen worden door een klassieke integraal. Hoewel deze aanname, zoals vermeld in het begin van Hoofdstuk 2, eveneens gebruikt is in de MD-algoritmes besproken in voorgaande hoofdstukken, zal deze falen indien de temperatuur van het systeem te laag is. In dat geval is de gemiddelde energie beschikbaar in elk van de vibrationele modes – van de orde $k_B T$ – te laag ten opzichte van de spatiëring tussen de vibrationele energieniveaus. Indien aangenomen wordt dat de beweging harmonisch is, betekent dit dus dat $k_B T \ll \hbar\omega$, met ω de frequentie van de beweging. De wet van Dulong en Petit zal dus falen indien de temperatuur te laag is of de beweging sterk anharmonisch is, en geeft dus ook het temperatuursbereik aan waarbinnen de klassieke MD-simulaties kunnen gebruikt worden. Aangezien in Hoofdstuk 5.3 vibrationele temperaturen berekend werden hoger dan 5000 K, wordt dus verwacht dat deze aanname niet volledig vervuld zal zijn.

In de hiernavolgende sectie zal de warmtecapaciteit bij constant volume gesimuleerd worden binnen verschillende ensembles, gebruikmakend van de eerder besproken MD-simulaties. Eveneens zal hier een statische berekening besproken worden, waarbij de kernen echter kwantummechanisch behandeld worden. Met behulp van deze laatste berekening, meer bepaald op basis van de afwijking van de wet van Dulong en Petit, kan dan het temperatuursgebied bepaald worden waarbinnen een klassieke behandeling van de kernen afdoend is.

6.2 Warmtecapaciteit bij constant volume

Voor de bepaling van de warmtecapaciteit bij constant volume zijn twee types MD-simulaties aangewend. Een eerste simulatie beschrijft het systeem in het kanonisch ensemble, waaruit eenvoudig de warmtecapaciteit kan bepaald worden. Voor de tweede simulatie, in het microkanonisch ensemble, is de warmtecapaciteit niet af te leiden uit de energiefluctuaties, aangezien de totale energie een constante van de beweging is. Hiervoor dient dus een alternatieve werkwijze gevolgd te worden. Als laatste methode is een statische berekening op basis van de eigenfrequenties uitgevoerd, waarbij de atoomkernen op kwantummechanische wijze behandeld worden.

6.2.1 Simulatie in het NVT -ensemble

Voor het bepalen van de warmtecapaciteit bij constant volume, zoals gegeven in vergelijking (6.1.2), is het nodig de energiefluctuaties als functie van de temperatuur en bij constant volume te beschouwen. De randvoorwaarden horende bij het kanonisch ensemble lijken hierbij dus het

meest aangewezen ter bepaling van C_V , aangezien hier het volume constant gehouden wordt en de totale energie kan fluctueren, in tegenstelling tot in het microkanonisch ensemble. De kwantummechanische partitiefunctie binnen dit NVT -ensemble wordt gegeven door

$$Q_{NVT} = \sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right). \quad (6.2.1)$$

Uit deze partitiefunctie kan nu eenvoudig de verwachtingswaarde voor de energie en het kwadraat van de energie bepaald worden:

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{1}{Q_{NVT}} \sum_j E_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (6.2.2)$$

en

$$\langle E^2 \rangle_{NVT} = \frac{1}{Q_{NVT}} \sum_j E_j^2 \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (6.2.3)$$

alsook de temperatuursafgeleide van de kanonische partitiefunctie:

$$\frac{1}{Q_{NVT}} \frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} = \frac{1}{Q_{NVT}} \sum_j \frac{E_j}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) = \frac{\langle E \rangle_{NVT}}{k_B T^2}. \quad (6.2.4)$$

Met behulp van deze grootheden volgt nu eenvoudig de gezochte warmtecapaciteit.

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle_{NVT}}{\partial T} \\ &= \frac{1}{Q_{NVT}} \sum_j \frac{E_j^2}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) - \frac{1}{Q_{NVT}^2} \frac{\partial Q_{NVT}}{\partial T} \sum_j E_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \\ &= k_B \frac{\langle E^2 \rangle_{NVT} - \langle E \rangle_{NVT}^2}{k_B^2 T^2}. \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

Voor de bepaling van de warmtecapaciteit uit de kanonische MD-simulatie dienen dus de simulatiegemiddelden van de energie en zijn kwadraat gekend te zijn, waarna uit vergelijking (6.2.5) de warmtecapaciteit volgt. Dit is weergegeven met de blauwe vierkanten in Figuur 6.1, waarbij zes simulaties per beschouwde temperatuur uitgevoerd zijn.

Bemerk dat de warmtecapaciteit bij constante druk, zoals gedefinieerd in vergelijking (6.1.2), op een analoge manier uit een NPT -simulatie kan geëxtraheerd worden. Voor het isobaar-isotherm ensemble wordt de kwantummechanische partitiefunctie immers gegeven door:

$$Q_{NPT} = \sum_j \exp\left(-\frac{E_j + PV_j}{k_B T}\right) = \sum_j \exp\left(-\frac{H_j}{k_B T}\right), \quad (6.2.6)$$

met H_j de enthalpie van toestand j . Vergelijken van deze definitie met de kanonische partitiefunctie uit vergelijking (6.2.1) toont aan dat de NPT -partitiefunctie uit de NVT -partitiefunctie volgt door het vervangen van de inwendige energie E door de enthalpie H . Deze vervanging kan eveneens doorgevoerd worden in vergelijkingen (6.2.2–6.2.5), en levert dus voor de isobare warmtecapaciteit uit een MD-simulatie in het isobaar-isotherm ensemble:

$$C_P = k_B \frac{\langle H^2 \rangle_{NPT} - \langle H \rangle_{NPT}^2}{k_B^2 T^2} = k_B \frac{\langle (E + PV)^2 \rangle_{NPT} - \langle E + PV \rangle_{NPT}^2}{k_B^2 T^2}. \quad (6.2.7)$$

6.2.2 Simulatie in het NVE -ensemble

Voor het microkanonisch ensemble kunnen de fluctuaties in de totale energie niet gebruikt worden om de warmtecapaciteit te bepalen. Deze kleine energief fluctuaties zijn immers een gevolg van de discretisatie, en hebben geen fysische betekenis. Voor een ideale discretisatie zouden deze fluctuaties bovendien verdwijnen.

Recent werd door H. Rugh echter een methode ontwikkeld die toelaat energieafgeleiden van observabelen binnen het microkanonisch ensemble te bepalen [65]. Deze techniek kan een eerste maal toegepast worden om een thermodynamische definitie van de microkanonische temperatuur op te stellen:

$$\frac{1}{k_B T_{NVE}} = \frac{3N-2}{2} \left\langle \frac{1}{\mathcal{K}} \right\rangle_{NVE}. \quad (6.2.8)$$

Indien men deze techniek nogmaals toepast om de afgeleide van vergelijking (6.2.8) te berekenen, bekomt men als uitdrukking voor de warmtecapaciteit bij constant volume:

$$C_V = k_B \frac{(3N-2) \left\langle \frac{1}{\mathcal{K}} \right\rangle_{NVE}^2}{(3N-2) \left\langle \frac{1}{\mathcal{K}} \right\rangle_{NVE}^2 - (3N-4) \left\langle \frac{1}{\mathcal{K}^2} \right\rangle_{NVE}}. \quad (6.2.9)$$

Bemerk hierbij dat de temperatuur in het microkanonisch ensemble, als grootheid toegevoegd aan de energie, gedefinieerd is via de verwachtingswaarde van de inverse van de kinetische energie. Dit vormt een duidelijk contrast met de temperatuursdefinitie gebaseerd op de equipartitiewet in het kanonisch ensemble, zoals gedefinieerd in vergelijking (3.1.2), waarbij $T_{NVT} \propto \langle \mathcal{K} \rangle_{NVT}$. Vanwege dit verschil zal de energieafgeleide van de temperatuur verschillend zijn in beide ensembles, leidend tot de meer ingewikkelde uitdrukking voor de warmtecapaciteit in vergelijking (6.2.9). Het resultaat van deze simulatie is weergegeven in de groene driehoeken in Figuur 6.1, waarbij opnieuw zes simulaties per beschouwde temperatuur uitgevoerd zijn.

6.2.3 Statische berekening

Opdat kan nagegaan worden of de overgang van de kwantummechanische discrete som over de toegelaten toestanden naar een klassieke continue integraal over de toegankelijke faseruimte gerechtvaardigd is, kan men het eenvoudigst beide resultaten met elkaar vergelijken. In deze berekening wordt aangenomen dat de N_f vrijheidsgraden aanleiding geven tot inwendige vibraties die kunnen beschreven worden als harmonische oscillatoren met frequenties ω_i . In dat geval zijn de toegankelijke energietoestanden voor de i -de vibrationele mode gegeven door:

$$E_{in_i} = \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad \forall i = 1, \dots, N_f, \quad (6.2.10)$$

met $n_i \in \mathbb{N}$ het excitatieniveau van de i -de oscillator, en $\hbar\omega_i/2$ de gekende nulpuntsenergie voor een harmonische oscillator. De kwantummechanische kanonische partitiefunctie geassocieerd aan deze beweging wordt dan

$$\begin{aligned} q_{NVT,i}^{HO,QM} &= \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_{in_i}}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)^n \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}. \end{aligned} \quad (6.2.11)$$

Voor later gebruik wordt hier nog de temperatuursafgeleide van deze partitiefunctie berekend:

$$\begin{aligned}\frac{\partial q_{NVT,i}^{HO,QM}}{\partial T} &= \frac{\hbar\omega_i}{2k_B T^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) \frac{1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)\right]^2} \\ &= q_{NVT,i}^{HO,QM} \frac{\hbar\omega_i}{2k_B T^2} \frac{1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}.\end{aligned}\quad (6.2.12)$$

De totale energie van het systeem bestaande uit N_f harmonische oscillatoren is gegeven door $E = \sum_i E_{i,n_i}$. Indien de beweging van de harmonische oscillatoren bovendien ontkoppeld is, kunnen de partitiefuncties eenvoudigweg vermenigvuldigd worden, hetgeen de kwantummechanische partitiefunctie voor ontkoppelde harmonische oscillatoren in het kanonisch ensemble oplevert:

$$Q_{NVT}^{HO,QM} = \prod_{i=1}^{N_f} q_{NVT,i}^{HO,QM} = \prod_{i=1}^{N_f} \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}.\quad (6.2.13)$$

Steunend op de gelijkheid in vergelijking (6.2.4) en de definitie van de isochore warmtecapaciteit uit de eerste lijn van vergelijking (6.2.5) kan de warmtecapaciteit bij constant volume voor dit systeem van ongekoppelde harmonische oscillatoren bepaald worden als:

$$\begin{aligned}C_V^{HO,QM} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B T^2 \frac{1}{Q_{NVT}^{HO,QM}} \frac{\partial Q_{NVT}^{HO,QM}}{\partial T} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B T^2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{q_{NVT,i}^{HO,QM}} \frac{\partial q_{NVT,i}^{HO,QM}}{\partial T} \right] \\ &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} \frac{1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)} \right] \\ &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\hbar^2 \omega_i^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)\right]^2},\end{aligned}\quad (6.2.14)$$

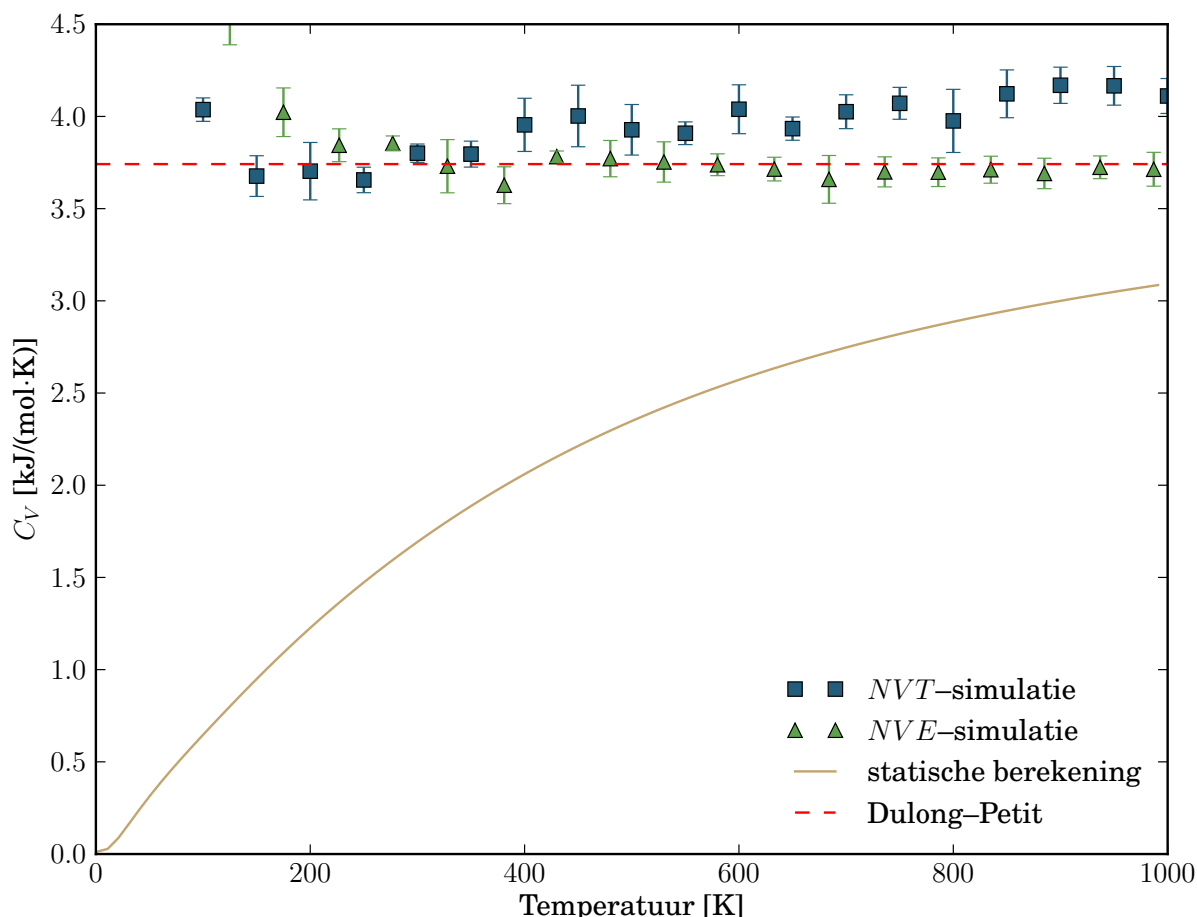
waarbij vergelijking (6.2.12) aangewend werd bij overgang naar de derde lijn.

Eenmaal de eigenfrequenties ω_i van het systeem bepaald zijn – hetgeen met behulp van een statische berekening kan, in dit werk wordt hiervoor het TAMkin-pakket gebruikt [63] – kan met behulp van vergelijking (6.2.14) de warmtecapaciteit op volledige kwantummechanische wijze bepaald worden, indien aangenomen wordt dat de Born–Oppenheimerbenadering geldig is en de interne vibrationele modes overeenstemmen met ongekoppelde harmonische oscillatoren.

Na Taylorexpanctie van het resultaat uit vergelijking (6.2.14) kan ook de klassieke limiet $\hbar\omega_i \ll k_B T$ geëxtraheerd worden. Dit levert de louter klassieke isochore warmtecapaciteit, opnieuw in de Born–Oppenheimerbenadering voor ongekoppelde harmonische oscillatoren:

$$C_V^{HO} = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\hbar^2 \omega_i^2}{k_B T^2} \frac{1}{\frac{\hbar^2 \omega_i^2}{k_B^2 T^2}} = \sum_{i=1}^{N_f} k_B = N_f k_B.\quad (6.2.15)$$

In de klassieke benadering vindt men dus de wet van Dulong en Petit terug. Zowel de kwantummechanische warmtecapaciteit uit vergelijking (6.2.14) als de klassieke variant uit vergelijking (6.2.15) zijn in Figuur 6.1 weergegeven.

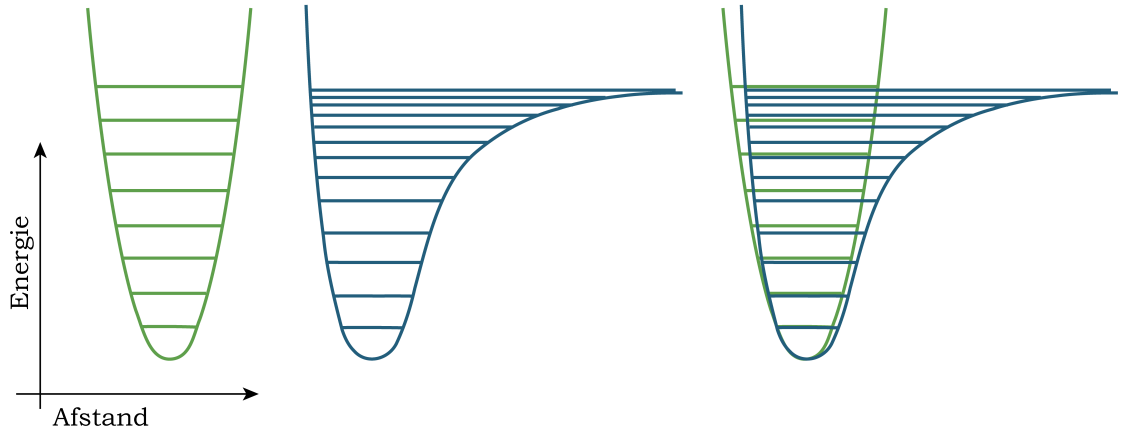


Figuur 6.1: Bepaling van de isochore warmtecapaciteit voor MIL-53(Al) als functie van de opgelegde temperatuur, via vier verschillende methodes en in het temperatuursbereik van 50 K tot en met 1000 K. Bij de MD-simulaties geven de foutbalken de standaardafwijking op het gemiddelde aan.

6.2.4 Bespreking

Een eerste observatie die uit Figuur 6.1 volgt, is dat de kwantummechanische isochore warmtecapaciteit en de klassieke variant zelfs voor de hoogste temperatuur van 1000 K niet samenvallen. Dit betekent dat het vervangen van de discrete som over energietoestanden door een continue integraal niet gerechtvaardigd is voor deze temperaturen. Het niet samenvallen wordt verklaard door de hoge frequenties aanwezig in het systeem, zoals besproken in Hoofdstuk 5.4.2, die overeenstemmen met een vibrationele temperatuur van 5382 K. Pas zodra de simulatietemperatuur dus aanzienlijk hoger is dan 5000 K zullen ook de hoogste vibrationele modes correct behandeld worden in een klassieke benadering, en zal de statische berekening samenvallen met de voorspelling van Dulong en Petit. Aangezien een vibrationele temperatuur van 1000 K overeenstemt met een frequentie van ongeveer 695 cm^{-1} , zullen op deze temperatuur ongeveer de helft van de interne vibraties – zij met een frequentie lager dan 695 cm^{-1} – correct behandeld worden.

Uit de MD-simulaties blijkt bovendien dat de resultaten binnen het microkanonisch en het kanonisch ensemble betrekkelijk goed samenvallen. Echter, vooral bij de directe berekening uit het kanonisch ensemble wijken de gesimuleerde warmtecapaciteiten positief af ten opzichte van de wet van Dulong en Petit. Vermits deze laatste benadering aanneemt dat alle vibrationele



Figuur 6.2: Vergelijking van de potentiële energie behorende bij een harmonische oscillator (links) en een Morsepotentiaal (midden), en de gediscretiseerde energietoestanden horende bij deze potentialen.

modes aangeslagen zijn, betekent dit dus dat de werkelijke energie-inhoud, zoals volgt uit de MD-simulatie, groter is dan de energie-inhoud die Dulong en Petit klassiek onderstellen op basis van de benadering via harmonische oscillatoren. Dit wijst erop dat de interne vibraties in MIL-53(Al) een aanzienlijke anharmonische bijdrage kennen. Immers, beschouw Figuur 6.2, waarin de energieniveaus van een standaard harmonische oscillator (links, gegeven door vergelijking (6.2.10)) vergeleken zijn met de energieniveaus van de anharmonische Morsepotentiaal (midden), met potentiële energie gegeven door

$$\mathcal{V}^{Morse}(r) = D_e [1 - \exp(-a(r - r_0))]^2. \quad (6.2.16)$$

Deze Morsepotentiaal wordt gekenmerkt door een dissociatie-energie D_e en een graad van anharmonieiteit a . Nabij zijn evenwichtspunt $r = r_0$ wordt deze potentiaal benaderd door

$$\mathcal{V}^{Morse}(r) = D_e a^2 (r - r_0)^2 + \mathcal{O}((r - r_0)^3), \quad (6.2.17)$$

waarbij ondersteld is dat $|r - r_0| \ll a^{-1}$. Rondom dit punt kan de Morsepotentiaal dus beschreven worden als een harmonische oscillator

$$\mathcal{V}^{HO}(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2, \quad (6.2.18)$$

mits de krachtconstante van de harmonische oscillator gekozen wordt als $k = 2D_e a^2$, of dus de karakteristieke frequentie van deze beweging gegeven wordt door

$$\omega_0 = a \sqrt{\frac{2D_e}{m}}. \quad (6.2.19)$$

Men kan aldus de Morsepotentiaal rond zijn evenwichtspunt beschouwen als een harmonische oscillator met anharmonische correcties voor punten die ver van de evenwichtstoestand liggen. De energieniveaus van deze Morsepotentiaal worden gegeven door [66]:

$$E_{n_i} = \hbar\omega_0 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) - \frac{[\hbar\omega_0 (n_i + \frac{1}{2})]^2}{4D_e}, \quad (6.2.20)$$

met opnieuw $n_i \in \mathbb{N}$, en liggen, zoals in Figuur 6.2 te zien, dichter gespatieerd dan de bijhorende harmonische oscillator. Dit is een algemeen resultaat: anharmonische correcties op de harmonische oscillator die de potentiaalput verbreden, leiden tot energieniveaus die dichter bij elkaar liggen. Indien deeltjes in beide potentialen eenzelfde temperatuur bezitten, zullen zij dus in laatstgenoemd geval hoger aangeslagen toestanden kunnen bezetten, en dus een hogere warmtecapaciteit vertonen. Dit verklaart de gesimuleerde isochore warmtecapaciteit die boven de limietwaarde van Dulong en Petit kan liggen.

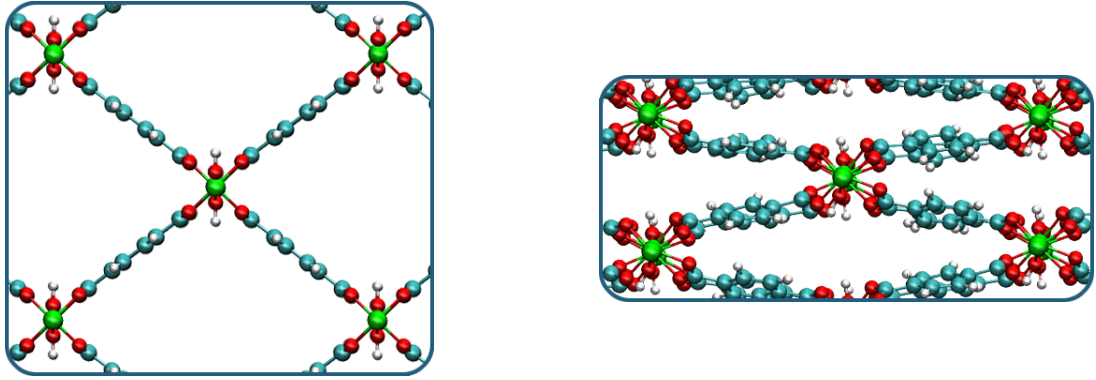
Het probleem van de te hoge vibrationele temperatuur en de bijhorende noodzakelijke kwantummechanische behandeling van de atoomkernen is een gekend probleem in de literatuur voor systemen waar waterstof aanwezig is. Om toch gebruik te maken van een (gedeeltelijk) klassieke behandeling, en dus de tijdsconsumerende, kwantummechanische benadering te vermijden, zijn twee oplossingen voor handen. Een eerste oplossing bestaat erin de totale Hamiltoniaan op te splitsen in een gedeelte dat klassiek kan behandeld worden en een kwantummechanisch gedeelte dat als perturbatie op de klassieke Hamiltoniaan kan beschouwd worden. Noodzakelijkerwijze zal deze laatste voornamelijk de bindingen tussen lichte atomen beschouwen. Het is duidelijk dat de moeilijkheid van deze methode ligt in de opdeling van de totale Hamiltoniaan in een klassieke en kwantummechanische gedeelte.

Een tweede oplossing werd reeds uitvoeriger in de literatuur beschreven. Hierbij wordt het originele kwantumsysteem – of een gedeelte ervan – vereenzelvigd met een corresponderend effectief klassiek systeem met grotere complexiteit, dat het best behandeld wordt via het padintegralformalisme [67]. Dit formalisme werd recent geïmplementeerd in een Python-gebaseerde code, dat als uitbreiding op een klassieke MD-implementatie kan aangewend worden [68]. Deze implementatie maakt gebruik van de Langevin-techniek met gekleurde ruis (*colored noise*). De inwerking van deze techniek op het systeem uit zich als een laagdoorlaatfilter in het vermogenspectrum, dat toelaat bepaalde lagergelegen modes van het originele systeem sterker te bemonsteren dan de eigenmodes geassocieerd met de hogere frequenties, zoals de zuurstof-waterstofbindingen [69]. Echter, een integratieschema gebaseerd op de Martyna–Tobias–Klein-barostaat uit Hoofdstuk 4, dat bovendien anisotrope celfluctuaties toestaat, is nog niet voorhanden, voornamelijk vanwege de uitgebreide computationele inspanningen die gepaard gaan met deze implementatie.

6.3 Structurele transitie onder invloed van isotrope druk

Zoals vermeld in de inleiding van deze thesis bezit MIL-53 de eigenschap dat het onder invloed van een extern aangelegde druk transitie kan ondergaan van een open structuur (*lp*, *large pore*, linkerpaneel in Figuur 6.3) naar een gesloten structuur (*np*, *narrow pore*, rechterpaneel in Figuur 6.3): het zogenaamde ademend gedrag of *breathing*. Voor MIL-53(Cr) is deze transitie reeds experimenteel beschreven met behulp van kwikporosimetrie, waarbij een transitie waargenomen wordt van de open naar de gesloten structuur voor een druk rond 55 MPa [70]. Analoge experimenten op de aluminiumvariant MIL-53(Al) tonen aan dat deze overgang plaatsvindt bij lagere drukken, tussen de 10 en 20 MPa [71]. Bovendien kan ook de aangelegde temperatuur de drijvende kracht vormen achter deze structurele transitie [62].

In deze paragraaf zal getracht worden deze experimenteel waargenomen structurele transitie onder invloed van de aangelegde druk te voorspellen met behulp van een MD-simulatie in het isobaar–isotherm ensemble. Hierbij zal in eerste instantie aandacht geschonken worden aan de benodigde tijd vooraleer MIL-53(Al)*lp* inkapt tot MIL-53(Al)*np* bij een opgegeven druk, en hoe dit in verband kan gebracht worden met de sterke fluctuaties in de inwendige druk, zowel



Figuur 6.3: De twee structuren van MIL-53(Al) zoals vermeld in deze paragraaf: de open large pore structuur (links) en de gesloten narrow pore structuur (rechts).

bij lage als hoge externe druk. Vervolgens wordt getracht een aantal criteria op te stellen die erop wijzen dat experimenteel een structurele transitie verwacht wordt, en bepaald op welke druk deze overgang plaatsvindt.

6.3.1 Distributie van de benodigde tijd tot transitie

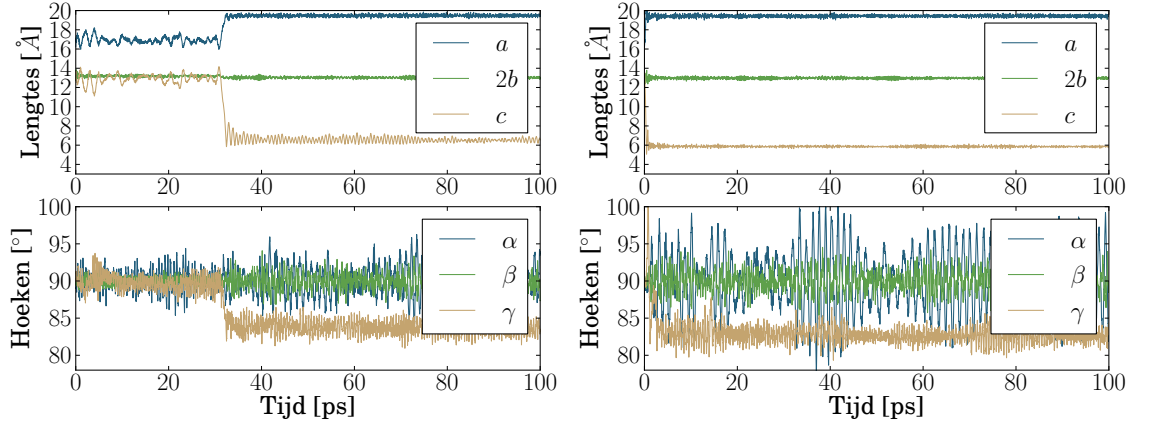
Zoals uit het linkerpaneel van Figuur 5.6 al duidelijk was, zijn de drukfluctuaties in een NPT -simulatie met een beperkt aantal atomen in de eenheidscel groot, van de orde GPa. Indien de structurele overgang van de open tot de gesloten MIL-53(Al)-structuur plaatsvindt bij drukken lager dan 1 GPa, zoals verwacht op basis van experimentele resultaten, betekent dit dus dat bepaalde transities kunnen veroorzaakt worden door fluctuaties, eerder dan door de gemiddelde opgelegde druk P .

Zij, om dit idee verder uit te werken, P_0 de druk waarbij MIL-53(Al) voornoemde transitie ondergaat. Aangezien de atomen bij elke tijdstap slechts een beperkte verplaatsing ondergaan, zal deze transitie plaatsgrijpen indien de inwendige druk P_{int} gedurende een voldoende lange tijdsduur ΔT groter is dan P_0 – hierbij is ΔT afhankelijk van de grootte van de fluctuaties, en dus ook van het aantal atomen in de eenheidscel. Met andere woorden, een overgang vindt plaats op tijdstip T_0 indien

$$P_{\text{int}}(t) \geq P_0, \quad \forall t \in [T_0 - \Delta T, T_0[. \quad (6.3.1)$$

Men kan nu twee gevallen onderscheiden. Zij vooreerst $\langle P_{\text{int}} \rangle \geq P_0$. In dat geval kan men onderstellen dat, indien de tijdsduur ΔT voldoende klein is, de transitie van de open naar de gesloten structuur nagenoeg ogenblikkelijk (zijnde, na een tijd ΔT) zal plaatsgrijpen. Deze transitie kan eventueel een beperkte tijd uitgesteld worden indien ogenblikkelijke fluctuaties de inwendige druk in die tijdsperiode onder de transitiedruk P_0 laten zakken, maar men verwacht dat simulaties bij deze voldoende hoge drukken zullen leiden tot een ogenblikkelijke overgang. De veranderlijke T_0 zal bijgevolg klein zijn, en is gecentreerd rond een gemiddelde waarde $\langle T_0 \rangle$, met een beperkte standaardafwijking te wijten aan drukfluctuaties die het proces kunnen versnellen of vertragen.

Zij anderzijds $\langle P_{\text{int}} \rangle \ll P_0$. In dat geval verwacht men, als de fluctuaties beperkt blijven, geen overgang. Dit kan bijvoorbeeld bewerkstelligd worden door het gebruik van sterk gedempte barostaten, zoals de Berendsenthermostaat. Echter, het gebruik van deze barostaat verstoort het dynamische karakter van de simulatie, en bovendien is de correctheid van de bekomen



Figuur 6.4: Evolutie van de celparameters voor een simulatiecel van MIL-53(Al) in een NPT-simulatie bij een opgelegde temperatuur $T = 300$ K, met tijdsconstanten $\tau_T = 100$ fs en $\tau_P = 1000$ ps en een integratiestap $\Delta t = 0.5$ fs. De extern opgelegde isotrope druk bedraagt 0.1 MPa (links), respectievelijk 1 GPa (rechts).

thermodynamische gemiddelden niet verzekerd. Gebruikmakend van dit type barostaten kan men de grootteorde van de druk P_0 benodigd voor transitie bepalen, maar gaat alle informatie over de snelheid van de transitie verloren. In het huidig geval, met gebruik van de Martyna–Tobias–Kleinbarostaat, zijn de fluctuaties een inherent deel van de simulatie met een beperkt aantal atomen in de eenheidscel. Men kan dus verwachten dat, indien de tijdsduur ΔT waarvoor de inwendige druk groter dient te zijn dan P_0 voldoende klein is, ook voor $\langle P_{\text{int}} \rangle < P_0$ transities kunnen plaatsgrijpen. De verdeling van de benodigde tijd tot transitie, T_0 , wordt hier echter niet langer bepaald door de opgelegde druk P (zolang $P \ll P_0$), maar door de fluctuaties op P_{int} . Indien de fluctuaties op de inwendige druk ongecorrleerd zijn voor tijdstippen die voldoende uit elkaar gelegen zijn, en ΔT beperkt is ten opzichte van T_0 (hetgeen later zal geverifieerd worden), kan men aannemen dat de overgangen een Poissonproces vormen. Dit betekent dat de tijd tussen deze overgangen, en dus voorwaarde (6.3.1), een toevalsproces is verdeeld volgens een exponentiële verdeling [58]:

$$T_0 \mapsto f(T_0) = \lambda \exp(-\lambda T_0). \quad (6.3.2)$$

Men verwacht dat deze beschrijving des te beter wordt naarmate de opgelegde druk zich verder onder de transitiedruk P_0 bevindt. Pas dan is voorwaarde (6.3.1) een zeldzame gebeurtenis, die correct beschreven kan worden met behulp van de Poissonstatistiek, en is de benodigde tijd tot transitie beschreven via de exponentiële verdeling. Deze exponentiële verdeling heeft $1/\lambda$ als verwachte waarde en standaardafwijking, aangezien:

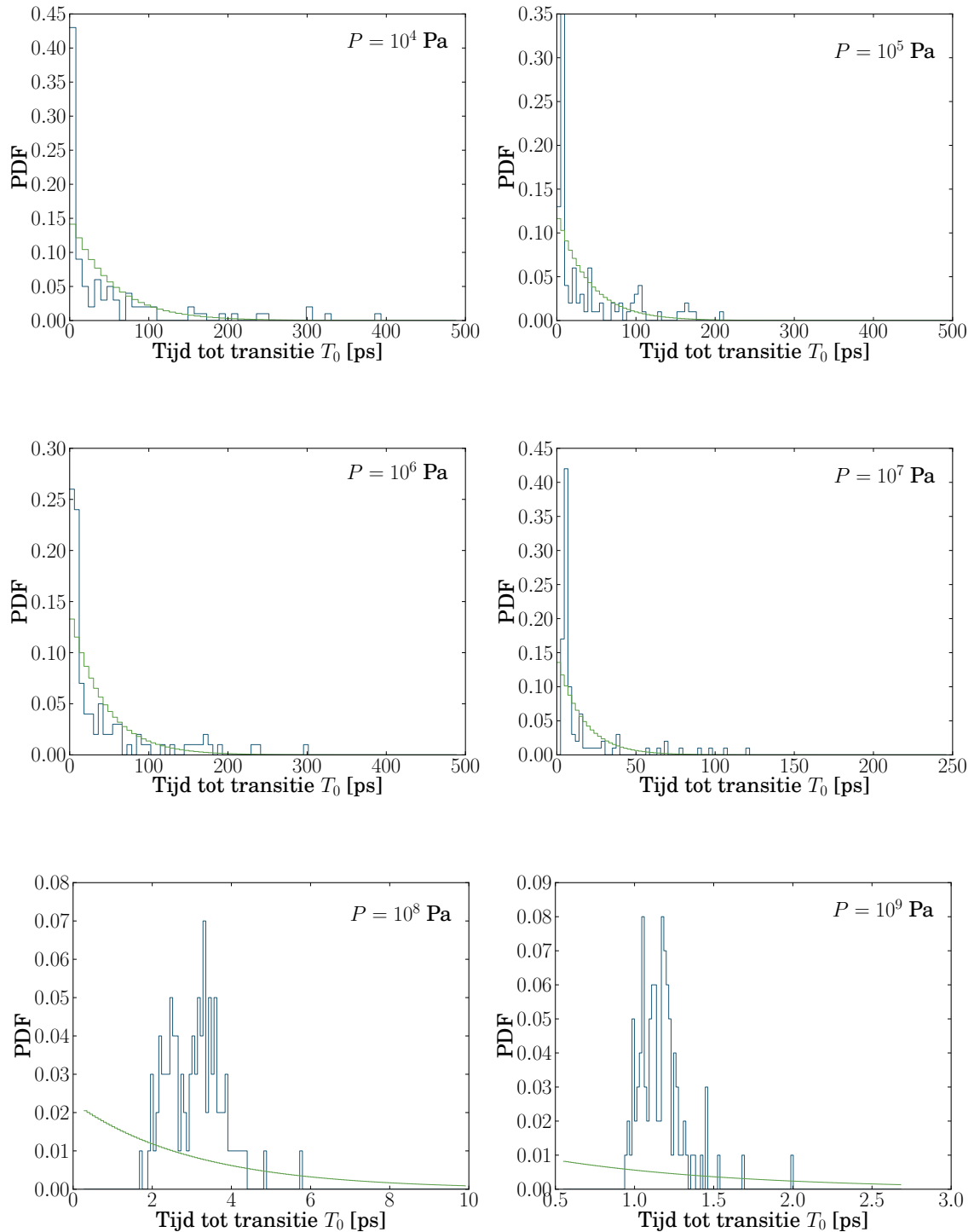
$$\langle T_0 \rangle = \int_0^\infty \lambda T_0 \exp(-\lambda T_0) dT_0 = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty x \exp(-x) dx = \frac{1}{\lambda} \Gamma(2) = \frac{1}{\lambda}, \quad (6.3.3)$$

en

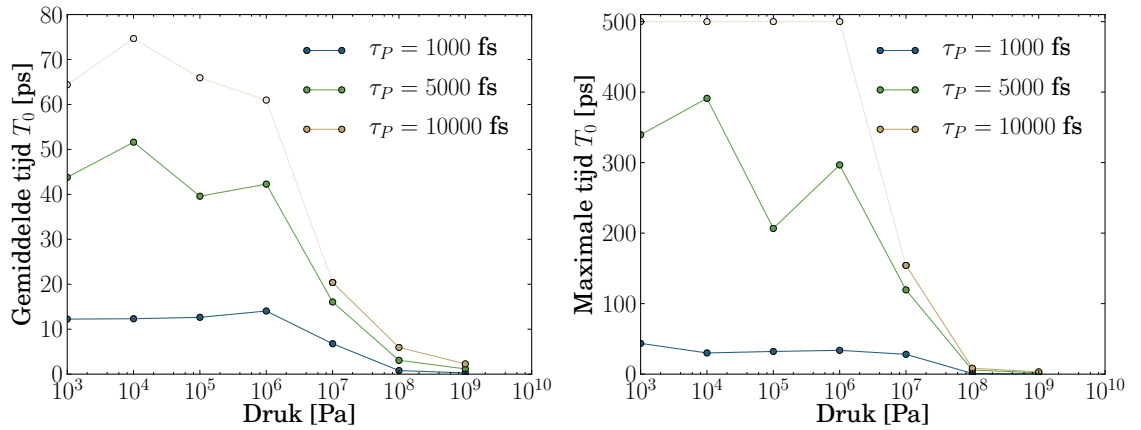
$$\langle T_0^2 \rangle = \int_0^\infty \lambda T_0^2 \exp(-\lambda T_0) dT_0 = \frac{1}{\lambda^2} \int_0^\infty x^2 \exp(-x) dx = \frac{1}{\lambda^2} \Gamma(3) = \frac{2}{\lambda^2}, \quad (6.3.4)$$

waaruit dus

$$\sigma_{T_0} = \sqrt{\langle T_0^2 \rangle - \langle T_0 \rangle^2} = \sqrt{\frac{2}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda^2}} = \frac{1}{\lambda}. \quad (6.3.5)$$



Figuur 6.5: Verdeling voor de benodigde tijd tot transitie van MIL-53(Al)lp naar MIL-53(Al)np (blauw) zoals deze volgt uit 100 NPT-simulaties uit ieder van de zes gegeven drukken. Voor deze simulaties op 300 K werd de gebruikelijke simulatiecel gedefinieerd, met tijdsconstanten $\tau_T = 100$ fs en $\tau_P = 5000$ fs, en een integratiestap $\Delta t = 0.5$ fs. Eveneens weergegeven is de beste exponentiële fit aan deze simulatiedata (groen) op basis van de exponentiële verdeling uit vergelijking (6.3.2).



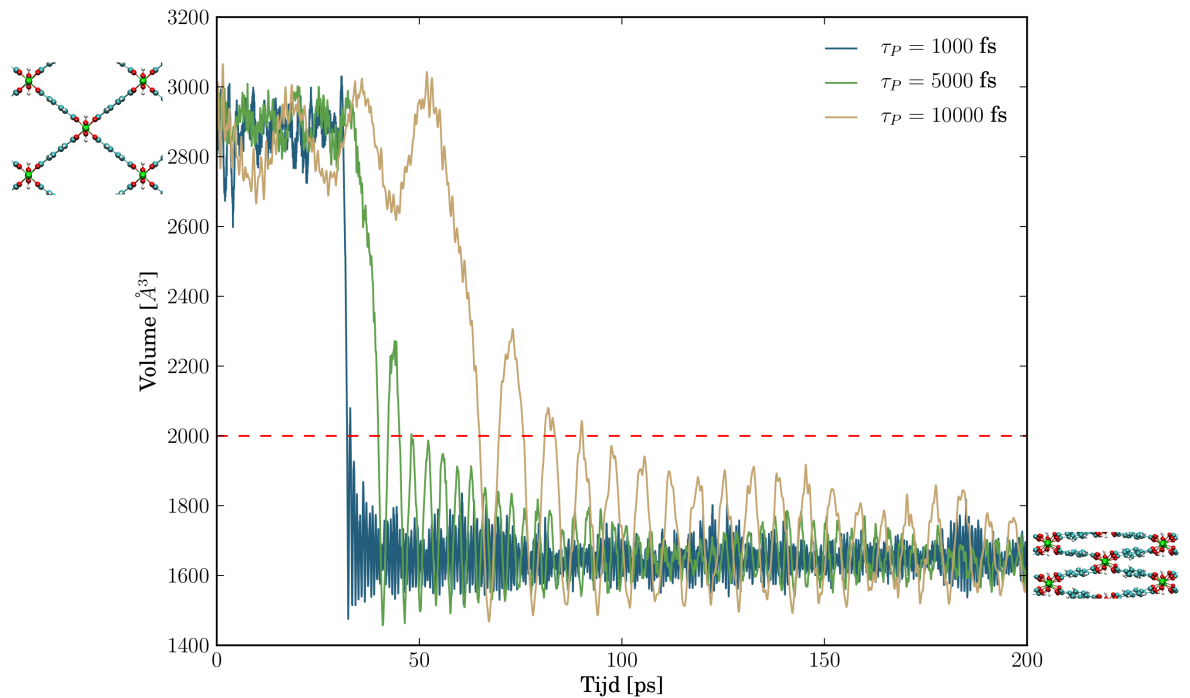
Figuur 6.6: Gemiddelde (links) en maximale (rechts) tijd T_0 tot transitie als functie van de extern opgelegde druk P , voor drie verschillende barostaatmassa's. Aangezien de totale simulatieduur 500 ps bedraagt, wijzen de lichtgekleurde datapunten in het rechterpaneel er op dat er gedurende de volledige simulatie geen transitie geweest is. De werkelijke gemiddelde en maximale tijd tot transitie T_0 is voor deze datapunten dus onderschat.

In Figuur 6.4 worden deze beweringen een eerste maal gestaafd op basis van een NPT -simulatie op een open MIL-53(Al)-structuur bij 0.1 MPa en 1 GPa, en eigenschappen zoals vermeld onder de figuur. Zoals verwacht vertonen beide simulaties een transitie van de open naar de gesloten structuur, maar vindt deze overgang bij de lage druk van 0.1 MPa slechts plaats na meer dan 30 ps, terwijl de overgang bij de hogere druk van 1 GPa reeds plaatsgrijpt onder de 1 ps. Aangezien de overgang van open naar gesloten structuur bij deze barostaatmassa voltooid is binnen een tijdspanne korter dan 1 ps, is bovendien aangetoond dat $\Delta T \ll T_0$ voor lage drukken. Men verwacht dus voor deze lage drukken dat de parameter T_0 volgens de exponentiële verdeling uit vergelijking (6.3.2) verdeeld zal zijn.

Aangezien de exponentiële verdeling, in tegenstelling tot de quasi-ogenblikkelijke overgang voor $\langle P_{\text{int}} \rangle \geq P_0$, een veel grotere standaardafwijking $\sigma_{T_0} = \langle T_0 \rangle$ kent, is het noodzakelijk een toereikend aantal simulaties uit te voeren bij eenzelfde druk, zodat de verdeling voldoende goed teruggevonden wordt. In Figuur 6.5 is het resultaat van telkens 100 NPT -simulaties op de gegeven druk weergegeven in het blauw, met in het groen de beste fit volgens de exponentiële distributie, en T_0 bepaald als de tijdsduur waarna de simulatiecel, die zoals vermeld bestaat uit twee eenheidscellen, een volume kleiner dan 2000 \AA^3 inneemt. Zoals verwacht wordt deze theoretische distributie goed teruggevonden voor de laagste drukken – eventuele afwijkingen zijn te wijten aan de beginconfiguratie van de simulatie, die niet geoptimaliseerd is, en aan het beperkt aantal simulaties – terwijl voor de hogere drukken een gepiekte distributie teruggevonden wordt bij lagere transitietijden, in overeenstemming met de eerdere bespreking.

6.3.2 NPT -simulatie als predictor voor structurele transitie in MIL-53(Al)

Dankzij de karakterisatie uit de vorige paragraaf kunnen eenvoudig een aantal criteria opgesteld worden die bepalen bij welke druk de transitie van MIL-53(Al) lp naar MIL-53(Al) np zal plaatsvinden. In Figuur 6.5 bemerkt men dat de exponentiële fit aan de simulatiedata – die verwacht wordt te gelden als $P < P_0$ – niet meer opgaat voor $P > 10 \text{ MPa}$, waaruit besloten kan worden dat $P_0 \cong 10 \text{ MPa}$.



Figuur 6.7: Gesimuleerd volume van twee eenheidscellen in een NPT-simulatie op 300 K en 0.1 MPa als functie van de simulatieduur voor de verschillende barostaatmassa's besproken in de tekst, en met aanduiding van de drempel die de transitietijd T_0 bepaalt (rood).

Een tweede karakterisatie, waarvoor minder datapunten noodzakelijk zijn, kan geschieden op basis van de data uit Figuur 6.6. In het linkerpaneel van deze figuur is voor iedere van de NPT-simulaties (voor iedere druk en barostaatmassa zijn 100 simulaties uitgevoerd, behalve voor $\tau_P = 1000$ fs, waarvoor de data uit 10 simulaties volgt) de gemiddelde tijd T_0 tot transitie weergegeven. Aangezien men verwacht dat de celfluctuaties nauwelijks wijzigen als functie van de aangelegde druk, zal het vervullen van voorwaarde (6.3.1) vrijwel onafhankelijk zijn van de opgelegde druk P zolang deze lager is dan de transitiedruk P_0 . Dit uit zich in de nagenoeg constante T_0 in het linkerpaneel van Figuur 6.6 zolang $P < 10$ MPa. Voor drukken hoger dan P_0 is de overgang nagenoeg ogenblikkelijk, en verwacht men een daling van deze gemiddelde tijd tot enkele picoseconden. Dit theoretisch verloop wordt inderdaad teruggevonden, en ook hier kan men besluiten dat $P_0 \cong 10$ MPa.

Een laatste bepaling van de transitiedruk kan gebeuren op basis van de maximale tijd nodig vooraleer de transitie plaatsgrijpt. In het rechterpaneel van Figuur 6.6 is deze maximale tijd weergegeven voor dezelfde simulaties als in het linkerpaneel. Men verwacht ook hier eenzelfde gedrag als in de linkerfiguur, maar met een hogere transitietijd. Het voordeel van deze maximale tijd tot transitie is uiteraard het grotere contrast tussen het lagedruksregime, waar T_0 van de orde 100 ps is bij de gegeven barostaatmassa's, en het hogedruksregime, waar T_0 slechts enkele ps bedraagt. Een inherent nadeel is echter de grotere fluctuaties, die ook theoretisch verwacht worden aangezien de exponentiële distributie (6.3.2) een grote standaardafwijking bezit. De schijnbare constante maximale transitietijd van 500 ps voor $\tau_P = 10$ ps is een gevolg van de eindige simulatieduur, die eveneens 500 ps bedraagt. Dit wijst er dus op dat gedurende de simulatie de structuur geen transitie ondergaan heeft voor deze drukken, en bijgevolg zowel de gemiddelde als maximale tijd T_0 tot transitie voor deze drukken en deze barostaatmassa onderschat is. Ook uit deze simulaties volgt $P_0 = 10$ MPa. Deze laatste twee karakterisatieme-

thoden hebben bovendien als voordeel dat er veel minder simulaties voor nodig zijn. Figuur 6.6 gaf eenzelfde kwalitatief beeld na reeds 20 simulaties, terwijl de verdeling uit Figuur 6.5 nog onvoldoende geconvergeerd was.

Uit Figuur 6.6 valt ook de afhankelijkheid van de gekozen barostaatmassa op de tijd T_0 tot transitie op: hogere barostaattijdsconstanten τ_p leiden ook tot een hogere tijd tot transitie. Aangezien de barostaatmassa een fictieve grootheid is, die bovendien binnen bepaalde marges vrij kan gekozen worden, is deze afhankelijkheid duidelijk niet gewenst. Hoewel voor ieder van de barostaatmassa's eenzelfde transitiedruk P_0 teruggevonden wordt, is duidelijk in Figuur 6.7 dat ook de benodigde tijd waarbinnen de overgang plaatsvindt afhankelijk is van deze barostaatmassa, waarbij grotere massa's ook leiden tot een langere transitie, gaande van enkele picoseconden voor $\tau_p = 1000$ fs, tot tientallen picoseconden voor $\tau_p = 10000$ fs, en zich dus niet geheel onverwacht in dezelfde grootteorde als de barostaattijdsconstante bevinden. Bovendien is het ook uit Figuur 6.7 duidelijk dat de simulatiecel trager naar zijn evenwicht convergeert voor grotere tijdsconstanten.

In tegenstelling tot hetgeen besloten werd voor de statische grootheden in Hoofdstuk 5, blijkt de barostaatmassa dus wel degelijk gevolgen te hebben op de dynamische grootheden besproken in dit hoofdstuk, en vormt samen met de invloed van het aantal atomen in de simulatiecel een verder te onderzoeken onderwerp, waarbij de vraag hoe deze afhankelijkheden kunnen geëlimineerd worden uit de bekomen data centraal staat. Het is duidelijk dat de hier gevolgde methode niet de meest efficiënte manier vormt om de transitiedruk accuraat te bepalen – thermodynamische integratie kan hiervoor een geschiktere methode vormen. Als laatste dient nog bemerkt te worden dat het vergroten van de barostaattijdsconstante en het laten toenemen van het aantal eenheidscellen in de simulatiecel, en dus het aantal vrijheidsgraden, beide leiden tot een grotere barostaatmassa, zoals volgt uit vergelijking (4.4.26). Hoewel deze laatste werkwijze een fysisch gefundeerde manier is om deze barostaatmassa te vergroten, is het wijzigen van de barostaatmassa dit niet – voorzichtigheid in de keuze van deze barostaatmassa is dus aangewezen.

Hoofdstuk 7

Conclusies en vooruitblik

If we will only allow that, as we progress, we remain unsure, we will leave opportunities for alternatives. We will not become enthusiastic for the fact, the knowledge, the absolute truth of the day, but remain always uncertain... In order to make progress, one must leave the door to the unknown ajar.

—Richard Feynman

In de onstuitbare zoektocht naar materialen, op maat gemaakt voor een veelvoud aan toepassingen waaronder gas- en energieopslag en nanoporeuze schokdempers, is het belang van computationeel onderzoek niet te onderschatten. Immers, via simulaties kan men eenvoudig het effect van modificaties op de eigenschappen van het materiaal bepalen, om zodoende sneller een hoogperformant materiaal voor de gegeven toepassing te kunnen voorstellen. Samen met experimentele verificaties vormen computationele simulaties dus een belangrijk onderdeel binnen materiaalonderzoek. MD-simulaties vormen hierbij het formalisme bij uitstek indien men, naast statische eigenschappen, ook de dynamische eigenschappen van een materiaal wenst te bepalen.

Samen met de tendens van het eisen van steeds meer specifieke en stringente eigenschappen, wordt ook het computationele luik van het materiaalonderzoek een uitgebreider karwei. Deze meer gespecialiseerde materialen zijn immers vaak onderhevig aan minder voor de hand liggende randvoorwaarden wat betreft temperatuur, druk en spanning. Het simuleren van materialen onder deze verschillende randvoorwaarden vereist dan ook steeds ingewikkeldere bewegingsvergelijkingen en een uitgebreidere computationele implementatie.

Met het oog op deze ontwikkeling werden in dit werk drie sets van randvoorwaarden besproken: het microkanonisch, het kanonisch en het isobaar-isotherm ensemble. Hierbij werd telkens gestart van een uitgebreide Lagrangiaan om via het Lagrange-Hamiltonformalisme een set bewegingsvergelijkingen te bekomen. Deze methode, waarbij de Lagrangiaan uitgebreid wordt, werd vergeleken met andere gangbare werkwijzen voor het opleggen van een externe temperatuur of externe druk, waarbij vooral aandacht besteed werd aan het deterministisch karakter van de methode en de fluctuaties in de behouden grootheden.

Zowel de introductie van de thermostaat als de barostaat noopte tot het invoeren van extra variabelen ter beschrijving van het uitgebreide systeem. Daar waar een volledige afleiding op basis van dit formalisme niet tot een eenvoudige vorm van de bewegingsvergelijkingen leidde,

werden alternatieve vergelijkingen afgeleid. De correctheid van deze niet-Hamiltoniaanse vergelijkingen werd bewezen op basis van een sterk argument, startend van de basiseigenschappen van de bijhorende distributiefunctie.

Op basis van een aantal inherente eigenschappen van deze exacte bewegingsvergelijkingen, gebundeld in de symplectische voorwaarde, werd bepaald dat de discretisatie van deze bewegingsvergelijkingen – noodzakelijk voor de computationele implementatie – het best doorgevoerd werd met behulp van de Trotterexpansie van de Liouville-operator, die deze voorwaarde vervult en bovendien toelaat de fout geïntroduceerd bij het discretiseren af te schatten. Hierdoor werden uit de set bewegingsvergelijkingen zowel bestaande algoritmes teruggevonden, als nieuwe algoritmes voorgesteld als sequentie van op elkaar volgende operatoren die inwerken op de huidige toestand van het systeem, en zo het systeem propageren naar zijn volgende configuratie.

Bij de invoering van de thermostaat werd opgemerkt dat een enkelvoudige thermostaatschaakel voor systemen met een beperkt aantal vrijheidsgraden niet altijd tot het gewenste resultaat leidt, vanwege schending van het ergodisch principe. Dit probleem werd behandeld door invoering van een uitgebreidere thermostaatketen – de zogenaamde Nosé-Hooverketen. Voor de barostaat worden bovendien anisotrope celfluctuaties toegelaten, waardoor deze Martyna-Tobias-Kleinbarostaat de respons van een materiaal op een isotrope druk volledig kan beschrijven.

In elk van de ensembles werden de behouden grootheden bepaald. Deze behouden grootheden zijn immers het verificatiemechanisme bij uitstek, die snel de correctheid van de implementatie valideren. Bovendien zorgen de geometrische behouden grootheden ook voor een beperking van het aantal vrijheidsgraden, hetgeen op zijn beurt van belang is bij het correct integreren van de bewegingsvergelijkingen. Na deze eerste validatie, werden ook uitgebreidere verificatiemethoden besproken. Naast de behouden energetische grootheid, werd de distributie van de temperatuur vergeleken met hetgeen theoretisch verwacht wordt, leidend tot het fenomeen dat onzorgvuldig kiezen van de tijdsconstante van de thermostaat – waarbij deze tijdsconstante samenvalt met de eigenfrequenties van het systeem – de energie-uitwisseling tussen de thermostaat en het originele systeem sterk kan verstoren. Bovendien werd gevonden dat grotere tijdsconstanten leiden tot een trager evoluerend systeem, terwijl de lengte van de thermostaatketen vooral van belang is voor het vervullen van het ergodisch principe.

Voor de barostaat was een uitgebreide vergelijking met de theoretische distributie niet mogelijk vanwege de ingewikkelde vorm van de inwendige druk. Echter, op basis van de gesimuleerde inwendige druk kon bepaald worden dat de fluctuaties die optreden in deze grootheid consistent zijn met hetgeen eerder in de literatuur gerapporteerd werd. De barostaattijdsconstante bleek hier een veel kleinere impact te hebben op de inwendige druk en de behouden energetische grootheid, terwijl ze nog steeds de snelheid van convergentie bepaalt. Belangrijker was echter de invloed van de opgelegde druk op de geconvergeerde grootheden: drukken lager dan 1 MPa werden nog niet volledig correct beschreven voor simulaties tot 500 ps, een gevolg van de trage convergentie van de barostaat – opnieuw een gekend probleem. Er werd echter aangetoond dat, hoewel de drukdistributie nog niet geconvergeerd was, de gesimuleerde celparameters voor MIL-53(A1)*np* wel al een finale waarde bereikt hadden.

Als laatste validatiemethode werd het vermogenspectrum van de verschillende materialen getoetst aan hetgeen men verwacht op basis van reeds bestaande simulaties. Hierbij werd duidelijk de koppeling tussen het systeem en de thermostaat zichtbaar, hoewel deze koppelingsspieken gedomineerd worden door de verwachte frequentiepieken van het originele systeem. Dit frequentiespectrum liet bovendien toe de vibrationele temperatuur van de verschil-

lende eigenmodes te bepalen, waarbij voor de zuurstof–waterstof–binding vibrationele temperaturen hoger dan 5000 K werden berekend.

Meer toepassingsgerichte simulaties werden beschouwd in het laatste hoofdstuk, waar de isochore warmtecapaciteit van MIL–53(Al) werd bepaald als functie van de temperatuur. Deze simulaties, zowel uitgevoerd in het microkanonisch als het kanonisch ensemble, werden vervolgens besproken aan de hand van de anharmoniciteiten aanwezig in het systeem. Een tweede belichte toepassing was het ademend gedrag van MIL–53(Al), waarbij de druk waarbij het systeem overgaat van de open naar de gesloten structuur bepaald werd als ongeveer 10 MPa. Hoewel elke druk in de *NPT*–simulatie aanleiding gaf tot een overgang, kon op basis van de gemiddelde tijd tot overgang, en meer overtuigend de verdeling van deze tijd over verschillende simulaties, toch een verklaring gegeven worden voor dit fenomeen, toelatend om zelfs de verdeling van de transities theoretisch te voorspellen.

Het is duidelijk dat, dankzij de steeds specifiekere zoektocht naar materialen, deze algoritmes uiteindelijk zullen moeten uitgebreid worden om meer flexibele randvoorwaarden toe te laten. Hierbij wordt onder andere gedacht aan het toelaten van anisotrope spanningen (in plaats van de isotrope druk beschouwd in dit werk), die optreden bij de introductie van een poeder in een membraan, hetgeen zijn toepassing vindt in de fabricatie van werkzame zeoliet– of MIL–53(Al)–gebaseerde materialen [72]. Een bijkomende uitdaging is het formuleren van een eenduidig algoritme dat toelaat experimentele data te verwerken in de partitiefunctie, hetzij via de methode van de maximale entropie [73], hetzij via het invoeren van verschillende replica's onderworpen aan dezelfde randvoorwaarden, zoals in de *restrained ensemble* methode gebeurt [74]. Elk van deze uitbreidingen is erop gericht de voorspellende en beschrijvende waarde van computationele simulaties te vergroten, en zo de zoektocht naar nieuwe toepassingsgerichte materialen te vereenvoudigen.

Appendix A

Bewijs van de correctheid van de Nosé–Lagrangiaan

In Hoofdstuk 3 werd de Nosé–Lagrangiaan, vergelijking (3.2.3), a priori voorgesteld:

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}}(\mathbf{r}^n, \dot{\mathbf{r}}^n, s, \dot{s}) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - Lk_B T \ln s. \quad (\text{A.1})$$

Hierbij hoorde de Nosé–Hamiltoniaan uit vergelijking (3.2.7):

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, s, p_s) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i s^2} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T \ln s. \quad (\text{A.2})$$

Na het doorvoeren van de transformatie $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s$ herschreef dit zich tot de gekende behouden grootheid:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{Nosé}}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n, s, p_s) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}'_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T \ln s. \quad (\text{A.3})$$

Opdat de Hamiltoniaan uit vergelijking (A.2) het NVT -ensemble correct zou bemonsteren, dient de microkanonische partitiefunctie opgesteld met behulp van de Nosé–Hamiltoniaan overeen te stemmen met de kanonische partitiefunctie opgesteld met de Hamiltoniaan van het origineel systeem. De klassieke microkanonische partitiefunctie werd gedefinieerd in vergelijking (2.0.2). Indien deze partitiefunctie toegepast wordt op de Nosé–Hamiltoniaan, verkrijgt men, in de onderstelling dat de massamiddelpuntsimpuls behouden is [75]:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Nosé}} &= \frac{1}{n!h^{N_f}} \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \delta(\mathcal{H}_{\text{Nosé}} - E) \delta(\mathbf{P}_{\text{CM}}) \delta(\mathbf{R}_{\text{CM}} - \mathbf{C}) \\ &= \frac{1}{n!h^{N_f}} \int dp_s \int ds \int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} \delta(\mathcal{H}_{\text{Nosé}} - E) \\ &= \frac{1}{n!h^{N_f}} \int dp_s \int ds \int d\mathbf{P}'^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} s^{3(n-1)} \delta(\tilde{\mathcal{H}}_{\text{Nosé}} - E) \\ &= \frac{1}{n!h^{N_f}} \int dp_s \int ds \int d\mathbf{P}'^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} s^{3(n-1)} \\ &\quad \times \delta \left[\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}'^{n-1}) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T \ln s - E \right], \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

waarbij in de overgang van de tweede naar de derde lijn de transformatie $\mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$ doorgevoerd werd. Bovendien is gebruikgemaakt van de observatie dat de originele faseruimte opgespannen wordt door tweemaal $n - 1$ vectoren, wegens het behoud van massamiddelpuntsimpuls.

Om deze integraal verder uit te werken, dient eerst een eigenschap van de δ -distributie aangebracht te worden. Als $f : s \mapsto f(s)$ een functie is met een enkelvoudige wortel in $s = s_0$, en bovendien $f'(s_0) \neq 0$, dan geldt er [76]:

$$\delta[f(s)] = \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s_0)|}. \quad (\text{A.5})$$

Deze eigenschap kan gebruikt worden om vergelijking (A.4) te vereenvoudigen. Immers, het argument van de δ -distributie in die vergelijking heeft een enkelvoudige pool in s voor

$$s_0 = \exp \left[-\frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n) + \frac{p_s^2}{2Q} - E}{Lk_B T} \right]. \quad (\text{A.6})$$

Bovendien is:

$$f'(s_0) = \frac{Lk_B T}{s_0} = Lk_B T \exp \left[\frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}'^{n-1}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E}{Lk_B T} \right]. \quad (\text{A.7})$$

Hiermee kan de partitiefunctie van vergelijking (A.4) dan verder uitgerekend worden tot:

$$\begin{aligned} Q_{Nose} &= \frac{1}{Lk_B T n! h^{N_f}} \int d\mathbf{P}'^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} \int dp_s \int ds s^{3(n-1)} \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}'^{n-1}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E}{Lk_B T} \right] \delta(s - s_0). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Dankzij de aanwezigheid van de δ -distributie kan de integratie over de variabele s eenvoudig uitgevoerd worden, met als resultaat:

$$\begin{aligned} Q_{Nose} &= \frac{1}{Lk_B T n! h^{N_f}} \exp \left[\frac{3(n-1) + 1}{L} \frac{E}{k_B T} \right] \int d\mathbf{P}'^{n-1} \\ &\quad \times \int d\mathbf{R}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1) + 1}{L} \frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}'^{n-1})}{k_B T} \right] \\ &\quad \times \int dp_s \exp \left[-\frac{3(n-1) + 1}{L} \frac{\frac{p_s^2}{2Q}}{k_B T} \right] \\ &= \frac{C}{(n-1)! h^{N_f}} \int d\mathbf{P}'^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1) + 1}{L} \frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}'^{n-1})}{k_B T} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

waarbij C een normalisatieconstante is afhankelijk van de temperatuur, de energie en het aantal deeltjes.

In de afleiding hierboven is uitgegaan van één vectoriële behoudswet, namelijk behoud van massamiddelpuntsimpuls. Het is raadzaam om na te gaan wat het effect is van een verschillend aantal behoudswetten op het resultaat hierboven. Van de drie δ -distributies die optreden in de

eerste lijn van vergelijking (A.4), zijn de laatste twee te wijten aan de behoudswet $F = 0$, waardoor de massamiddelpuntssnelheid behouden blijft.

Indien deze behoudswet niet optreedt, zullen deze δ -distributies verdwijnen. De doorgevoerde coördinatentransformatie is dan niet nodig – in vergelijking (A.4) kunnen simpelweg $d\mathbf{P}^{n-1}$ en $d\mathbf{R}^{n-1}$ vervangen worden door $d\mathbf{p}^n$ en $d\mathbf{r}^n$. Dit betekent voor het resultaat dat de factoren $n - 1$ die optreden in de exponenten van vergelijkingen (A.4–A.9) dienen vervangen te worden door n , hetgeen als resultaat geeft:

$$Q_{Nose} = \frac{C'}{n!h^{N_f}} \int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n \exp \left[-\frac{3n+1}{L} \frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{k_B T} \right]. \quad (\text{A.10})$$

Analoog kan men extra behoudswetten toevoegen – $\mathbf{M} = 0$ is hier maar een voorbeeld van – waardoor slechts $n - 2$ coördinaten en $n - 2$ impulsen lineair onafhankelijk zullen zijn. Dit uit zich in vijf δ -distributies in de eerste lijn van vergelijking (A.4): één δ -distributie die het behoud van energie uitdrukt, en tweemaal twee δ -distributies voor het behoud van massamiddelpuntssnelheid en totaal impulsmoment. In de afleiding hierboven dient dus $n - 1$ vervangen te worden door $n - 2$.

De partitiefunctie laat toe om de gemiddelde waarde van een kwantummechanische variabele $A(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$ te bepalen. Steunend op het ergodisch principe kan deze tijdsgemiddelde waarde \bar{A} berekend worden als de uitgemiddelde waarde van deze grootte over het gesimuleerd traject, dat bepaald wordt door de partitiefunctie Q_{Nose} . Dit levert in het geval van de Nosé-partitiefunctie behorend bij één vectorieel behouden grootte uit vergelijking (A.9):

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A \left(\mathbf{R}^{n-1}(t), \frac{\mathbf{P}^{n-1}(t)}{s(t)} \right) = \left\langle A \left(\mathbf{R}^{n-1}, \frac{\mathbf{P}^{n-1}}{s} \right) \right\rangle_{Nose}. \quad (\text{A.11})$$

Deze uitgemiddelde waarde kan op zijn beurt berekend worden, aangezien de waarschijnlijkheidsverdeling van de coördinaten bepaald is door de Nosé-Hamiltoniaan:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} A(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1}) \exp \left[-\frac{3(n-1)+1}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{R}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1)+1}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]} \\ &= \frac{1}{(n-1)!} \frac{\int d\mathbf{p}^n \int d\mathbf{r}^n A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp \left[-\frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}{Q_{(n-1)VT}} \\ &= \left\langle A \left(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1} \right) \right\rangle_{(n-1)VT}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

In deze afleiding werd in de voorlaatste lijn een waarde toegekend aan de constante L , namelijk $L = 3(n - 1) + 1$. Dankzij deze keuze komt in de voorlaatste lijn van vergelijking (A.12) inderdaad de gekende uitdrukking voor de bepaling van het gemiddelde in een kanonisch ensemble tevoorschijn. Dit toont aan dat het doel van de introductie van de geëxtendeerde Lagrangiaan uit vergelijking (A.1) vervuld is, en inderdaad leidt tot een kanonische bemonstering van het originele systeem leidt.

Voor een algemeen systeem, met een gegeven aantal constraints $3n_\epsilon$, blijven er $N_f = 3(n - n_\epsilon)$ vrijheidsgraden over. Indien dan in de Hamiltoniaan van vergelijking (A.2) de constante $L = N_f + 1$ gekozen wordt, bekomt men:

$$\mathcal{H}_{Nose}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, s, p_s) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(\mathbf{r}^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + (N_f + 1)k_B T \ln s. \quad (\text{A.13})$$

De bijhorende behouden grootheid, bekomen na transformatie, wordt dan gegeven door:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{Nose}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}'^n, s, p_s) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i'^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}^n) + \frac{p_s^2}{2Q} + (N_f + 1)k_B T \ln s. \quad (\text{A.14})$$

Indien deze grootheid gebruikt wordt om de microkanonische partitiefunctie op te stellen, kan succesvol het gemiddelde van een observabele, afhankelijk van de reële grootheden, in het NVT -ensemble berekend worden.

In deze afleiding werd gebruikgemaakt van de reële variabele $p_i' = p_i/s$. Hoewel deze transformatie initieel toegepast werd opdat de originele n -deeltjeshamiltoniaan zou herkend worden na transformatie van de Nosé-Hamiltoniaan, kan er een intuïtieve betekenis gegeven worden aan deze herschaling. Immers, vermits p_i volgens vergelijking (3.2.5) evenredig is met de tijdsafgeleide van r_i , en in bovenstaande verondersteld werd dat $r_i = r_i'$, kan de factor s toegekend worden aan een herschaling van de tijd. Beschouw namelijk de tijds-herschaling

$$dt' = \frac{dt}{s}, \quad (\text{A.15})$$

samen met de constante variabelen onder deze transformatie:

$$r_i' = r_i, \quad s' = s. \quad (\text{A.16})$$

In de definiërende vergelijking van p_i , vergelijking (3.2.5), komt een extra factor s^2 voor ten opzichte van de formulering in reële variabelen. Indien de reële impuls p_i' zo gedefinieerd wordt dat in dit verband s^2 niet meer voorkomt, dan vindt men:

$$p_i = m_i s^2 \frac{dr_i}{dt} = m_i s \frac{dr_i'}{dt'} = s p_i' \implies p_i' = \frac{p_i}{s}. \quad (\text{A.17})$$

Consistentie vereist dan ook dat de impuls van de thermostaatvariabele op eenzelfde wijze getransformeerd wordt:

$$p_s' = \frac{p_s}{s}. \quad (\text{A.18})$$

In de afleiding voor het bepalen van het gemiddelde van een observabele, werd gewerkt met een constante virtuele tijdsstap Δt . In de limiet $\Delta t \rightarrow 0$ herleidt dit zich tot de continue integraal uit vergelijking (A.11). Gezien vergelijking (A.15), betekent dit dat de reële tijdsstap $\Delta t'$ niet constant is. In praktische gevallen echter is hetgeen men meet een observabele uitgemiddeld over de reële tijd t' , gedefinieerd als

$$\lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' A \left(\mathbf{R}^{n-1}(t'), \frac{\mathbf{P}^{n-1}(t')}{s(t')} \right). \quad (\text{A.19})$$

Het is dus belangrijk te weten hoe dit gemiddelde kan bepaald worden, vertrekkende van de microkanonische bemonstering van de grootheid uit vergelijking (A.3). Uit bovenstaande kan, gebruikmakende van de definitie uit vergelijking (A.15), de tijdsgemiddelde van de observabele A in reële tijd bepaald worden als:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} dt' A \left(\mathbf{R}^{n-1}(t'), \frac{\mathbf{P}^{n-1}(t')}{s(t')} \right) &= \lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{\tau}{\tau'} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{dt}{s(t)} A \left(\mathbf{R}^{n-1}(t), \frac{\mathbf{P}^{n-1}(t)}{s(t)} \right) \\ &= \frac{\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{dt}{s(t)} A \left(\mathbf{R}^{n-1}(t), \frac{\mathbf{P}^{n-1}(t)}{s(t)} \right)}{\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{dt}{s(t)}} \\ &= \frac{\langle A \left(\mathbf{R}^{n-1}, \frac{\mathbf{P}^{n-1}}{s} \right) \rangle}{\langle 1/s \rangle}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Om dit ensemblegemiddelde te berekenen, dient de waarschijnlijkheidsverdeling van alle coördinaten gekend te zijn, inclusief de thermostaatvariabele s . Dit betekent dat er niet kan gestart worden van vergelijking (A.9), vermits hier deze veranderlijke al uitgeïntegreerd is, en dus een stap teruggezet dient te worden tot vergelijking (A.8). Het is echter meteen duidelijk dat het effect van de extra factor $1/s$ in het integrandum neerkomt op het vervangen van de exponent $3(n-1)$ door $3(n-1) - 1$ in vergelijkingen (A.8–A.9). Indien dit doorgevoerd wordt in de volledige bijhorende afleiding levert dit:

$$\begin{aligned}
& \frac{\left\langle A \left(\mathbf{R}^{n-1}, \frac{\mathbf{P}^{n-1}}{s} \right) / s \right\rangle}{\langle 1/s \rangle} \\
&= \frac{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} A(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1}) \exp \left[-\frac{3(n-1)}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1)+1}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]} \\
&= \frac{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1)}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1)+1}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]} \\
&= \frac{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} A(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1}) \exp \left[-\frac{3(n-1)}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} \exp \left[-\frac{3(n-1)}{L} \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}, \tag{A.21}
\end{aligned}$$

en met $L = 3(n-1)$:

$$\begin{aligned}
\frac{\left\langle A \left(\mathbf{R}^{n-1}, \frac{\mathbf{P}^{n-1}}{s} \right) / s \right\rangle}{\langle 1/s \rangle} &= \frac{1}{(n-1)!} \frac{\int d\mathbf{P}^{n-1} \int d\mathbf{r}^{n-1} A(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1}) \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_0(\mathbf{R}^{n-1}, \mathbf{P}^{n-1})}{k_B T} \right]}{Q_{(n-1)VT}} \\
&= \left\langle A \left(\mathbf{R}^{n-1}, \frac{\mathbf{P}^{n-1}}{s} \right) \right\rangle_{(n-1)VT}. \tag{A.22}
\end{aligned}$$

Het dient dus opgemerkt te worden dat de waarde van L afhangt van welk tijdsinterval tijdens de bemonstering constant gehouden wordt.

Men kan dus concluderen dat, voor een systeem bestaande uit n atomen met N_f vrijheidsgraden, microkanonisch bemonsteren van de Hamiltoniaan uit vergelijking (A.2) toelaat observabelen in het kanonisch NVT -ensemble te berekenen, indien de constante L gedefinieerd wordt als:

$$L = \begin{cases} N_f + 1, & \text{indien bemonsterd met constante reële tijdsstap } \Delta t'; \\ N_f, & \text{indien bemonsterd met constante virtuele tijdsstap } \Delta t. \end{cases} \tag{A.23}$$

Appendix B

De Maxwell–Boltzmannverdeling voor de snelheden

Bij de keuze van de initiële snelheden in een simulatie wordt in dit werk steeds gebruikgemaakt van een willekeurige bemonstering volgens een gegeven waarschijnlijkheidsdistributie. Deze distributie geeft de correcte verdeling van de snelheden aan, indien het systeem in thermisch evenwicht is. Voor het kanonisch en isobaar–isotherm ensemble betekent dit een systeem in evenwicht met een warmtebad op temperatuur T . In dat geval wordt de Maxwell–Boltzmannverdeling ϕ_{MB} teruggevonden, die eenvoudig kan afgeleid worden [39].

Om de waarschijnlijkheidsverdelingen f_x, f_y en f_z van de componenten van de snelheidsvector $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ te kennen, moeten drie voor de hand liggende aannames gemaakt worden:

- (i) De verdeling voor de elk van de snelheidscomponenten is gelijk: $f_x = f_y = f_z \equiv f$: er is immers geen reden waarom een van de componenten een bevoorrechte positie zou hebben, aangezien de temperatuur T een scalaire grootheid is;
- (ii) De snelheidscomponenten zijn onderling onafhankelijk, en zo–ook hun verdeling: dit is de belangrijkste aanname, die echter ook in de afleiding van het Lagrange–Hamiltonformalisme terugkomt;
- (iii) De verdeling van de totale snelheid is enkel afhankelijk van de grootte van de snelheid:

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z = \phi(v^2) dv_xdv_ydv_z. \quad (\text{B.1})$$

Dit kan opnieuw intuïtief verklaard worden vanuit de observatie dat de temperatuur een scalaire grootheid is, en dus geen invloed heeft op de richtingsafhankelijkheid van de snelheid.

Indien vergelijking (B.1) afgeleid wordt naar v_x , bekomt men:

$$\left. \frac{d\phi(v^2)}{dv^2} \right|_{v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2} 2v_x = \frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z). \quad (\text{B.2})$$

Het delen van beide zijden door ϕ , en met de notatie $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, komt er dan:

$$\frac{2v_x \frac{d\phi(v^2)}{dv^2}}{\phi(v^2)} = \frac{\frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z)}{\phi(v^2)} = \frac{\frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z)}{f(v_x)f(v_y)f(v_z)} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x}. \quad (\text{B.3})$$

Na scheiding van veranderlijken wordt deze vergelijking:

$$\frac{\frac{df(v_x)}{dv_x}}{2v_x f(v_x)} = \frac{d\phi(v^2)}{d v^2}. \quad (\text{B.4})$$

Aangezien het linkerlid van deze vergelijking enkel afhankelijk is van v_x , en het rechterlid enkel van v^2 , terwijl beide onderling onafhankelijk zijn, moeten beide leden gelijk zijn aan een constante α . Hieruit volgt dan meteen na integratie van het linkerlid:

$$\frac{\frac{df(v_x)}{dv_x}}{f(v_x)} = 2\alpha v_x \Rightarrow \ln[f(v_x)] = \alpha v_x^2 + \gamma \Rightarrow f(v_x) = \exp(\gamma) \exp(\alpha v_x^2). \quad (\text{B.5})$$

Nu dient een waarschijnlijkheidsdistributie genormeerd te zijn, en dus:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = \exp(\gamma) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\alpha v_x^2) dv_x = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{-\alpha}} \exp(\gamma), \quad (\text{B.6})$$

waarbij de laatste vergelijking enkel geldt als $\alpha < 0$: enkel in dit geval zal de integraal convergeren. Met de notatie $\alpha = -\eta^2$ (en $\eta > 0$), vereist deze normalisatie dus dat $\exp(\gamma) = \eta / \sqrt{\pi}$. Dit resulteert dan in de volgende distributie:

$$f(v_x) = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 v_x^2) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (\text{B.7})$$

In de laatste gelijkheid werd de gevonden distributie gelijkgesteld aan een Gaussische distributie. Hieruit volgt meteen dat de componenten van de snelheid een Gaussische distributie met gemiddelde 0 en standaardafwijking $\sigma = 1/(\sqrt{2}\eta)$ volgen.

Nu dient, steunend op de equipartitiewet, elke kwadratische vrijheidsgraad die voorkomt in de Hamiltoniaan een gemiddelde energie $k_B T/2$ bij te dragen. Voor de kinetische energie in de x -richting betekent dit dus:

$$\frac{k_B T}{2} = \langle \mathcal{K}_x \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{m\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 \exp(-\eta^2 v_x^2). \quad (\text{B.8})$$

Voert men nu een coördinatentransformatie $\chi = \eta v_x$ door, dan bekomt men:

$$\frac{k_B T}{2} = \frac{m}{2\eta^2 \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\chi \chi^2 \exp(-\chi^2) = \frac{m}{2\eta^2 \sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{m}{4\eta^2} \Rightarrow \eta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}}. \quad (\text{B.9})$$

Dit betekent dus dat de finale waarschijnlijkheidsdistributie voor elk van de snelheidscomponenten gegeven is door:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right), \quad (\text{B.10})$$

hetgeen een Gaussische verdeling voorstelt, gecentreerd rond nul en met een standaardafwijking $\sigma = \sqrt{k_B T/m}$. Voor de grootte van de snelheid volgt dan uit de aanname van onafhankelijke snelheidscomponenten:

$$\phi(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right). \quad (\text{B.11})$$

Deze distributie geeft dus weer dat de kans dat een deeltje met massa m en in thermisch evenwicht op een temperatuur T een snelheid bezit met grootte begrepen in $[v, v + dv]$ en richting begrepen tussen Ω en $\Omega + d\Omega$ gegeven wordt door:

$$\phi(v)v^2 dv d\Omega = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv d\Omega. \quad (\text{B.12})$$

Aangezien in de verdeling ϕ de hoekafhankelijkheid niet expliciet voorkomt, kan deze uitgeïntegreerd worden. Dit leidt dan finaal tot de Maxwell–Boltzmannverdeling voor de snelheden:

$$\phi_{MB}(v) = \int d\Omega \phi(v)v^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (\text{B.13})$$

Als laatste kan deze verdeling voor de grootte van de snelheden nog getransformeerd worden tot een verdeling voor de grootte van de impulsen $p = mv$. Aangezien behoud van waarschijnlijkheid dicteert dat:

$$\phi_{MB}(v)dv = \phi_{MB}(p)dp = m\phi_{MB}(p)dv, \quad (\text{B.14})$$

vindt men:

$$\phi_{MB}(p) = \frac{\phi_{MB}(v)}{m} = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right). \quad (\text{B.15})$$

Appendix C

Bijdrage van de celparameters tot de potentiële energie

Beschouw een eenheidscel, die beschreven wordt door de vectoren \mathbf{a} , \mathbf{b} en \mathbf{c} . Voor de bepaling van de Hamiltonvergelijkingen in het iso-enthalpisch–isobaar en het isobaar–isotherm ensemble is het noodzakelijk de invloed van deze celparameters op de potentiële energie te kennen. Hiervoor wordt, net zoals in Hoofdstuk 4, de eenheidscltensoren \mathbf{C} ingevoerd, gedefinieerd als

$$\mathbf{C} = [\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}] = \begin{bmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{bmatrix}. \quad (\text{C.1})$$

Met deze eenheidscel in de reële ruimte stemt een eenheidscel in de reciproque ruimte overeen, waarvan de basisvectoren \mathbf{g}_a , \mathbf{g}_b en \mathbf{g}_c gedefinieerd worden volgens:

$$\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{g}_\nu = \delta_{\mu,\nu}, \quad (\text{C.2})$$

waarbij $\boldsymbol{\mu}, \nu \in \{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$. In matrixnotatie wordt dit:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}^T \\ \mathbf{b}^T \\ \mathbf{c}^T \end{bmatrix} [\mathbf{g}_a \ \mathbf{g}_b \ \mathbf{g}_c] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \mathbf{C}^T \mathbf{G} = \mathbf{1}. \quad (\text{C.3})$$

Deze gelijkheid bepaald dan de eenheidscltensoren in de reciproque ruimte:

$$\mathbf{G} = [\mathbf{C}^T]^{-1}. \quad (\text{C.4})$$

De atomen die zich in de eenheidscel bevinden, worden beschreven door de plaatsvector

$$\mathbf{r}_i = s_{ia} \mathbf{a} + s_{ib} \mathbf{b} + s_{ic} \mathbf{c} = \mathbf{C} \mathbf{s}_i. \quad (\text{C.5})$$

Met behulp van deze expansie kan men de fractionele coördinaatvector \mathbf{s}_i invoeren, waarvan de componenten in het interval $[0, 1[$ gelegen zijn. Inverteren van deze relatie levert

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{r}_i = \mathbf{G}^T \mathbf{r}_i. \quad (\text{C.6})$$

Zij nu \mathcal{V} de potentiële energie van de atomen gelegen in de eenheidscel, waarbij ondersteld wordt dat er geen externe potentiaal aanwezig is (en dus evenmin een externe kracht inwerkt

op het systeem). In dat geval hangt deze potentiële energie enkel af van de relatieve positie van de atomen, en kan ze dus geschreven worden als:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V} \left(\{ \mathbf{r}'_j - \mathbf{r}_i \}_{i,j} \right), \quad (\text{C.7})$$

waarbij in het argument minstens één der positievectoren in de eenheidscel moet gelegen zijn. In het bijzonder kan dus \mathbf{r}_i gekozen worden zo dat deze in de referentiecel gelegen is, terwijl \mathbf{r}'_j willekeurig is. Opdat deze laatste vector ook in de referentiecel zou gelegen zijn, kan een translatie uitgevoerd worden over een vector \mathbf{R}_n . Deze vector transleert het punt \mathbf{r}'_j tot een nieuw punt $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}'_j - \mathbf{R}_n$, waarbij de translatie over een geheel aantal basisvectoren \mathbf{a}, \mathbf{b} en \mathbf{c} geschiedt:

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{C}\mathbf{n}, \quad (\text{C.8})$$

en de componenten van \mathbf{n} gehele getallen zijn. Dit laat toe de potentiële energie te herschrijven tot:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V} \left(\{ \mathbf{d}_{ijn} \}_{i,j,n} \right), \quad (\text{C.9})$$

waarbij

$$\mathbf{d}_{ijn} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n, \quad (\text{C.10})$$

en zowel \mathbf{r}_i als \mathbf{r}_j in de referentiecel gelegen zijn. Met deze notatie kan nu de afgeleide van deze potentiële energie naar de celparameters bepaald worden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial C_{\mu\nu}} &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{i \leq' j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}} \frac{\partial d_{ijn,\kappa}}{\partial C_{\mu\nu}} \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{i \leq' j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}} \frac{\partial}{\partial C_{\mu\nu}} (r_{j,\kappa} - r_{i,\kappa} + R_{n,\kappa}) \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{\rho=x,y,z} \sum_{i \leq' j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}} \frac{\partial}{\partial C_{\mu\nu}} (C_{\kappa\rho} s_{j,\rho} - C_{\kappa\rho} s_{i,\rho} + C_{\kappa\rho} n_\rho) \\ &= \sum_{i \leq' j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\mu}} (s_{j,\nu} - s_{i,\nu} + n_\nu) \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{i \leq' j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\mu}} (r_{j,\kappa} - r_{i,\kappa} + R_{n,\kappa}) G_{\kappa\nu}. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Hierbij werd in de overgang naar de derde lijn gebruikgemaakt van vergelijkingen (C.5) en (C.8), waarna in de laatste lijn de inverse beweging toegepast werd. Het symbool \leq' wijst erop dat i kleiner dan of gelijk aan j dient te zijn, tenzij $\mathbf{n} = \mathbf{0}$, en beide gerestringeerd zijn tot de atomen in de beschouwde eenheidscel. In het geval $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ mogen i en j bovendien niet samenvallen (een deeltje wordt immers niet beïnvloed door zijn eigen opgewekte potentiaal). Met de definitie van de interne viriaaltensor via zijn componenten [50]:

$$\Xi_{\mu\kappa} = \sum_{i \leq' j} \sum_{\mathbf{n}} (r_{j,\mu} - r_{i,\mu} + R_{n,\mu}) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}}, \quad (\text{C.12})$$

kan vergelijking (C.11) vereenvoudigd worden tot:

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial C_{\mu\nu}} = \sum_{\kappa=x,y,z} \Xi_{\kappa\mu} G_{\kappa\nu} = [\Xi^T \mathbf{G}]_{\mu\nu} \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{C}} = \Xi^T \mathbf{G}. \quad (\text{C.13})$$

Men kan zich de vraag stellen wat er wijzigt indien een symmetrische uitrekking van de eenheidscel beschouwd wordt, zo dat

$$\mathbf{C} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \mathbf{C}_0. \quad (\text{C.14})$$

In dat geval is de dynamica van de eenheidscel bevat in één variabele V (in plaats van negen), waarbij:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{1}{V_0^{1/3}} \frac{1}{V^{2/3}} \mathbf{C}_0 = \frac{1}{3V} \mathbf{C}. \quad (\text{C.15})$$

De afgeleide naar de verschillende celparameters herleidt zich dan tot een scalaire afleiding:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial V} &= \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{\nu=x,y,z} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial C_{\mu\nu}} \frac{\partial C_{\mu\nu}}{\partial V} \\ &= \frac{1}{3V} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{\nu=x,y,z} \sum_{\kappa=x,y,z} \Xi_{\kappa\mu} G_{\kappa\nu} C_{\mu\nu} \\ &= \frac{1}{3V} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{\nu=x,y,z} \sum_{\kappa=x,y,z} \Xi_{\kappa\mu} [C^{-1}]_{\nu\kappa} C_{\mu\nu} \\ &= \frac{1}{3V} \sum_{\mu=x,y,z} \Xi_{\mu\mu} \\ &= \frac{1}{3V} \text{Tr } \Xi. \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

Zoals in Hoofdstuk 4 uitgelegd, verzekert de overgang van de celtensor $\mathbf{C} = \mathbf{N}\mathbf{C}_0$ naar de tensor \mathbf{N} voor de modulaire invariantie van de Lagrangiaan. In dat geval geldt er:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{N}\mathbf{C}_0\mathbf{s}_i \Rightarrow \mathbf{N}^{-1}\mathbf{r}_i = \mathbf{C}_0\mathbf{s}_i. \quad (\text{C.17})$$

Voor de afgeleiden naar deze nieuwe tensor vindt men, gebruikmakende van vergelijking (C.17):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial N_{\mu\nu}} &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}} \frac{\partial d_{ijn,\kappa}}{\partial N_{\mu\nu}} \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}} \frac{\partial}{\partial N_{\mu\nu}} (r_{j,\kappa} - r_{i,\kappa} + R_{n,\kappa}) \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{\lambda=x,y,z} \sum_{\rho=x,y,z} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\kappa}} \frac{\partial}{\partial N_{\mu\nu}} (N_{\kappa\lambda} C_{0,\lambda\rho} s_{j,\rho} - N_{\kappa\lambda} C_{0,\lambda\rho} s_{i,\rho} + N_{\kappa\lambda} C_{0,\lambda\rho} n_\rho) \\ &= \sum_{\rho=x,y,z} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\mu}} (C_{0,\nu\rho} s_{j,\rho} - C_{0,\nu\rho} s_{i,\rho} + C_{0,\nu\rho} n_\rho) \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial d_{ijn,\mu}} (r_{j,\kappa} - r_{i,\kappa} + R_{n,\kappa}) [N^{-1}]_{\nu\kappa} \\ &= \sum_{\kappa=x,y,z} \Xi_{\kappa\mu} [N^{-1}]_{\nu\kappa}. \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Aldus vindt men voor de afgeleide van de potentiële energie naar deze genormaliseerde celtensor:

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{N}} = \Xi^T [\mathbf{N}^{-1}]^T. \quad (\text{C.19})$$

Bibliografie

- [1] H. C. Andersen. Molecular Dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72:2384–2393, 1980.
- [2] J. W. Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Charles Scribner’s Sons, 1902.
- [3] L. Boltzmann. *Vorlesungen über Gastheorie*. J. A. Barth, 1898.
- [4] F. Calvo, J. Galindez, and F. X. Gadéa. Sampling the configuration space of finite atomic systems: How ergodic is Molecular Dynamics? *J. Phys. Chem. A*, 106:4145–4152, 2002.
- [5] W. J. Hehre. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, Inc., 2003.
- [6] L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, M. Vandichel, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck. Ab initio parametrized force field for the flexible metal–organic framework MIL-53(Al). *JCTC*, 8:3217–3231, 2012.
- [7] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402:276–279, 1999.
- [8] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, and O. M. Yaghi. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329:424–428, 2010.
- [9] G. Férey. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, 37:191–214, 2008.
- [10] P. G. Yot, Q. Ma, J. Haines, Q. Yang, A. Ghoufi, T. Devic, C. Serre, V. Dmitriev, G. Férey, C. Zhong, and G. Maurin. Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: a joint experimental–modelling exploration. *Chem. Sci.*, 3:1100, 2012.
- [11] T. Verstraelen, L. Vanduyfhuys, and S. Vandenbrande. Yaff, yet another force field. <http://molmod.ugent.be/software/>.
- [12] K. Huang. *Introduction to Statistical Physics*. Taylor&Francis, 2001.
- [13] L. N. Hand and J. D. Finch. *Analytical Mechanics*. Cambridge University Press, 1998.
- [14] S. Toxvaerd. Algorithms for canonical Molecular Dynamics simulations. *Mol. Phys.*, 72:159–168, 1991.
- [15] L. Grüne and P. E. Kloeden. Numerical schemes of higher order for a class of nonlinear control systems. *Numerical Methods and Applications*, 2542:213–220, 2003.
- [16] P. J. Channell and C. Scovel. Symplectic integration of Hamiltonian systems. *Nonlinearity*, 3:231–259, 1990.

- [17] S. Miesbach and H. J. Pesch. Symplectic phase flow approximation for the numerical integration of canonical systems. *Numer. Math.*, 61:501–521, 1992.
- [18] M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. L. Jochim, and G. J. Martyna. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for Molecular Dynamics simulations in the isothermal isobaric ensemble. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 39:5629–5651, 2006.
- [19] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97:1990–2001, 1992.
- [20] L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.
- [21] O. Buneman. Time-reversible difference procedures. *J. Comput. Phys.*, 1:517–535, 1967.
- [22] G. Bussi and M. Parrinello. Accurate sampling using Langevin dynamics. 75:56707, 2007.
- [23] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126:014101, 2007.
- [24] G. Bussi, T. Zykova-Timan, and M. Parrinello. Isothermal-isobaric Molecular Dynamics using stochastic velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 130:074101, 2009.
- [25] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak. Molecular Dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [26] S. C. Harvey, R. K.-Z Tan, and T. E. Cheatham. The flying ice cube: Velocity rescaling in Molecular Dynamics leads to violation of energy equipartition. *J. Comput. Chem.*, 19:726–740, 1998.
- [27] S. Nosé. A Molecular Dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255–268, 1984.
- [28] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature Molecular Dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511–519, 1984.
- [29] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [30] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. E. Tuckerman. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. 97:2635–2643, 1992.
- [31] T. Morishita. From Nosé-Hoover chain to Nosé-Hoover network: Design of non-Hamiltonian equations of motion for Molecular-Dynamics with multiple thermostats. *Mol. Phys.*, 108:1337–1347, 2010.
- [32] S. Melchionna, G. Ciccotti, and B. L. Holian. Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size. *Mol. Phys.*, 78:533–544, 1993.
- [33] J. Jellinek and R. S. Berry. Generalization of Nosé’s isothermal Molecular Dynamics: Necessary and sufficient conditions of dynamical simulations of statistical ensembles. *Phys. Rev. A*, 40:2816–2818, 1989.
- [34] T. J. Pedley. Introduction to fluid dynamics. *Sci. Mar.*, 61:7, 1997.
- [35] J. C. McWilliams. *Fundamentals of Geophysical Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2006.

- [36] M. E. Tuckerman and G. J. Martyna. Understanding modern Molecular Dynamics: Techniques and applications. *J. Phys. Chem. B*, 104:159–178, 2000.
- [37] M. E. Tuckerman, C. J. Mundy, and G. J. Martyna. On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systems. *Europhys. Lett.*, 45:149–155, 1999.
- [38] M. E. Tuckerman, Yi Liu, G. Ciccotti, and G. J. Martyna. Non-Hamiltonian Molecular Dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems. *J. Chem. Phys.*, 115:1678–1702, 2001.
- [39] J. C. Maxwell. On the dynamical theory of gases. *Phil. Trans. R. Soc. Lon.*, 157:49–88, 1867.
- [40] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Mol. Phys.*, 87:1117–1157, 1996.
- [41] K. Cho, J. D. Joannopoulos, and Leonard Kleinman. Constant-temperature Molecular Dynamics with momentum conservation. *Phys. Rev. E*, 47:3145–3151, 1993.
- [42] G. J. Martyna. Remarks on “Constant-temperature Molecular Dynamics with momentum conservation”. *Phys. Rev. E*, 50:3234–3236, 1994.
- [43] E. A. Guggenheim. Grand partition functions and so-called “thermodynamic probability”. *J. Chem. Phys.*, 7:103–107, 1939.
- [44] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Constant pressure Molecular Dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, 101:4177–4189, 1994.
- [45] S. E. Feller, Y. Zhang, R. W. Pastor, and B. R. Brooks. Constant pressure Molecular Dynamics simulation: The Langevin piston method. *J. Chem. Phys.*, 103:4613–4621, 1995.
- [46] I. R. McDonald. NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures. *Mol. Phys.*, 23:41–58, 1972.
- [47] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: A Molecular-Dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1196–1199, 1980.
- [48] R. M. Wentzcovitch. Invariant Molecular-Dynamics approach to structural phase transitions. *Phys. Rev. B*, 44:2358–2361, 1991.
- [49] J. R. Ray and A. Rahman. Statistical ensembles and Molecular Dynamics studies of anisotropic solids. *J. Chem. Phys.*, 80:4423–4428, 1984.
- [50] P. McEvoy. *Classical Theory*. MicroAnalytix, 2002.
- [51] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new Molecular Dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52:7182–7190, 1981.
- [52] W. G. Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, 34:2499–2500, 1986.
- [53] J. V. Lill and J. Q. Broughton. Nonlinear Molecular Dynamics and Monte Carlo algorithms. *Phys. Rev. B*, 46:73832–12071, 1992.
- [54] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [55] S. Nosé and M. L. Klein. Constant pressure Molecular Dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.*, 50:1055–1076, 1983.

- [56] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comput. Phys. Commun.*, 167:103–128, 2005. <http://www.cp2k.org/>.
- [57] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, and M. T. Dove. DL-POLY_3: new dimensions in Molecular Dynamics simulations via massive parallelism. *J. Mater. Chem.*, 16:1911–1918, 2006. http://www.stfc.ac.uk/CSE/dl_poly/DL_POLY/25526.aspx.
- [58] R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, and K. Ye. *Probability & Statistics for Engineers & Scientists*. Pearson Education International, 2007.
- [59] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda. Theory of ab initio Molecular-Dynamics calculations. *Phys. Rev. A*, 44:6334–6347, 1991.
- [60] E. Hernández. Metric-tensor flexible-cell algorithm for isothermal-isobaric Molecular Dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 115:10282–10290, 2001.
- [61] R. A. Lippert, C. Predescu, D. J. Ierardi, K. M. Mackenzie, M. P. Eastwood, R. O. Dror, and D. E. Shaw. Accurate and efficient integration for molecular dynamics simulations at constant temperature and pressure. *J. Chem. Phys.*, 139:164106, 2013.
- [62] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, and C. M. Brown. Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:11813–11818, 2008.
- [63] A. Ghysels, T. Verstraelen, K. Hemelsoet, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck. TAMkin: A versatile package for vibrational analysis and chemical kinetics. *J. Chem. Inf. Model.*, 50(9):1736–1750, August 2010. <http://molmod.github.io/tamkin/>.
- [64] A.-T. Petit and P.-L. Dulong. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Ann. Chim. Phys.*, 10:395–413, 1819.
- [65] H. H. Rugh. A geometric, dynamical approach to thermodynamics. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 31:7761–7770, 1998.
- [66] F. Cooper, A. Khare, and U. Sukhatme. Supersymmetry and quantum mechanics. *Phys. Rep.*, 251:267–385, 1995.
- [67] D. Marx and M. Parrinello. Ab initio path integral Molecular Dynamics: Basic ideas. *J. Chem. Phys.*, 104:4077–4082, 1996.
- [68] M. Ceriotti, J. More, and D. E. Manolopoulos. i-PI: A Python interface for ab initio path integral Molecular Dynamics simulations. *Comput. Phys. Commun.*, 185:1019–1026, 2014.
- [69] M. Ceriotti, G. Bussi, and M. Parrinello. Langevin equation with colored noise for constant-temperature Molecular Dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 102:20601, 2009.
- [70] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, and R. Denoyel. Using pressure to provoke the structural transition of metal-organic frameworks. *Angew. Chem.*, 122:7688–7691, 2010.
- [71] P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey, N. Stock, and G. Maurin. Metal Organic Frameworks as potential shock absorbers: case of the highly flexible MIL-53(Al). Submitted, 2014.

-
- [72] I. F. J. Vankelecom, E. Merckx, M. Luts, and J. B. Uytterhoeven. Incorporation of zeolites in polyimide membranes. *J. Phys. Chem.*, 99:13187–13192, 1995.
- [73] J. W. Pitera and J. D. Chodera. On the use of experimental observations to bias simulated ensembles. 8:3445–3451, 2012.
- [74] B. Roux and J. Weare. On the statistical equivalence of restrained-ensemble simulations with the maximum entropy method. *J. Chem. Phys.*, 138:084107, 2013.
- [75] J. Jellinek. Dynamics for nonconservative systems: Ergodicity beyond the microcanonical ensemble. *J. Phys. Chem.*, 92:3163–3173, 1988.
- [76] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2002.

