

# Termostato di Nosé-Hoover

L. P.

28 agosto 2015

Se un sistema di particelle viene simulato mediante la dinamica molecolare, viene campionato l'ensemble microcanonico corrispondente all'energia dello stato iniziale. Poiché il sistema è necessariamente di taglia finita (in generale piuttosto piccola) gli ensemble non sono equivalenti fra loro. Ci si può domandare quindi se sia possibile utilizzare la dinamica molecolare per simulare l'ensemble canonico (o addirittura l'ensemble  $pT$ ) mantenendone le proprietà fondamentali, cioè che si tratti di una dinamica *deterministica e reversibile*.

Abbiamo visto come sia possibile imporre una determinata temperatura  $T$  ad un sistema  $S$  mettendolo in contatto con una riserva  $R$  di taglia molto più grande. Evidentemente questa strategia non è molto pratica, perché richiederebbe la simulazione di un sistema con  $N = N^{(R)} + N^{(S)}$  gradi di libertà, con  $N \gg N^{(S)}$ , quando il nostro interesse è diretto al sistema con  $N^{(S)}$  gradi di libertà.

Sorprendentemente, è possibile simulare l'ensemble canonico in dinamica molecolare aggiungendo ai gradi di libertà del sistema *un singolo* grado di libertà meccanico (o più in generale  $N'$  gradi di libertà, con  $N' \ll N$ ). Il prezzo è una rappresentazione un po' poco intuitiva dell'evoluzione del sistema considerato. Questo metodo è stato introdotto da S. Nosé nel 1982 e perfezionato da W. G. Hoover l'anno successivo, ed è quindi noto come **termostato di Nosé-Hoover**.

Consideriamo quindi un sistema meccanico di  $N$  particelle di massa  $m$  in  $d$  dimensioni, descritto dalla hamiltoniana

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (1)$$

Per un sistema di questo tipo, la temperatura  $T$  può essere ottenuta mediante la relazione

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{N_{\text{df}}}{2} k_B T. \quad (2)$$

In questa espressione,  $N_{\text{df}} = dN - N_c$  è il numero di gradi di libertà del sistema, dove  $N_c$  è il numero di vincoli. Per esempio, in una simulazione in dinamica molecolare, poiché l'energia totale e la quantità di moto totale (ma non il momento angolare, se si usano le condizioni periodiche al bordo) si conservano, si ha  $N_c = d + 1$ . In effetti, data una soluzione  $\{\mathbf{r}_i(t)\}$  delle equazioni del moto, il primo membro di questa equazione può essere ottenuto ponendo

$$\mathbf{p}_i = m\dot{\mathbf{r}}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Questo suggerisce una prima possibilità per mantenere costante e uguale a  $T_0$  la temperatura del sistema. Date le posizioni  $\{\mathbf{r}_i(t)\}$  e velocità  $\{\dot{\mathbf{r}}_i(t)\}$  delle particelle all'istante  $t$ , si valutano le rispettive posizioni e velocità all'istante  $t + h$ , per esempio, mediante l'algoritmo di Verlet. Si valuta poi la "temperatura istantanea"  $T$  mediante la relazione

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \dot{r}_i^2 = \frac{N_{\text{df}}}{2} k_B T. \quad (4)$$

Si riscalano poi le velocità di tutte le particelle:

$$\dot{\mathbf{r}}_i \longrightarrow \dot{\mathbf{r}}'_i = \lambda \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (5)$$

dove

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T}}. \quad (6)$$

In questo modo l'energia cinetica del sistema viene mantenuta costante ed eguale a  $Ndk_{\text{B}}T_0/2$ .

Il problema di questo procedimento è che esso non permette fluttuazioni nell'energia cinetica—fluttuazioni che sono presenti nell'ensemble canonico. Berendsen e collaboratori [1] hanno suggerito di non mantenere fisso a  $T_0$  il valore della temperatura istantanea, ma di permetterne le fluttuazioni, riscaldando le velocità ad ogni passo in modo da ottenere

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau}, \quad (7)$$

dove  $\tau$  è un parametro che determina la rigidità del vincolo. In pratica questo si ottiene imponendo un fattore  $\lambda$  di riscaldamento delle velocità dato da

$$\lambda^2 = 1 + \frac{h}{\tau} \left[ \frac{T_0}{T(t-h/2)} - 1 \right]. \quad (8)$$

Il fatto che  $T(t)$  sia valutato a  $t-h/2$  proviene dall'uso del metodo d'integrazione a saltaranocchio o “velocity Verlet”.

Nel limite  $\tau \rightarrow \infty$  recuperiamo la dinamica molecolare ordinaria e viene campionato l'ensemble microcanonico. Se  $\tau = h$  riotteniamo l'algoritmo descritto precedentemente. Tuttavia in nessun caso si ottiene il campionamento dell'ensemble canonico. D'altra parte questo algoritmo è estremamente efficiente per fra raggiungere al sistema la temperatura  $T_0$  prescritta in un tempo breve.

L'idea del termostato di Nosé-Hoover [2, 3] è di considerare la riserva di calore come parte integrante del sistema, aggiungendo al sistema una variabile  $s'$  associata ad una “massa”  $Q > 0$  ed alla velocità corrispondente  $\dot{s}'$ . La variabile  $s'$  gioca il ruolo di un fattore di riscaldamento dei tempi (e quindi delle velocità). Il tempo  $t'$  del sistema esteso (contenente il grado di libertà extra) è riscaldato rispetto al tempo del sistema fisico di un fattore  $s'$ :

$$dt' = s' dt. \quad (9)$$

D'altra parte, le coordinate delle particelle rimangono invariate nel passare dal sistema esteso al sistema fisico. Questo corrisponde alle relazioni

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i, \quad \dot{\mathbf{r}}'_i = \frac{\dot{\mathbf{r}}_i}{s'}, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (10)$$

$$s' = s, \quad \dot{s}' = \frac{\dot{s}}{s}. \quad (11)$$

La hamiltoniana del sistema esteso è data da

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{P'^2}{2Q} + gk_{\text{B}}T_0 \log s', \quad (12)$$

dove si pone  $g = N_{\text{df}} + 1$  e la “massa”  $Q > 0$  deve essere scelta con cura. Otteniamo così le equazioni del moto

$$\ddot{\mathbf{r}}'_i = \frac{\mathbf{f}'_i}{m s'^2} - \frac{2\dot{s}' \dot{\mathbf{r}}'_i}{s'^3}, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (13)$$

$$\ddot{s}' = \frac{1}{Q s'} \left( \sum_{i=1}^N m s'^2 (\dot{\mathbf{r}}'_i)^2 - gk_{\text{B}}T_0 \right). \quad (14)$$

Queste equazioni possono essere risolte con il metodo “velocity Verlet”. Esse corrispondono al campionamento di un ensemble microcanonico per il sistema esteso. L’energia del sistema fisico non è conservata e i gradi di libertà associati a  $\tilde{s}$  agiscono come una riserva di calore. Questa fondamentale proposizione è dimostrata in appendice. Esse sono deterministiche e reversibili. Poiché l’equazione che governa la variabile  $s'$  è del secondo ordine, essa può presentare delle oscillazioni, in cui il calore fluisce dentro e fuori dal sistema fisico in maniera periodica, corrispondente ad oscillazioni preiodiche della temperatura istantanea.

Il fatto che la scala di tempi del sistema descritto dal termostato di Nosé sia fluttuante, oltre a rendere poco intuitiva la simulazione, è rende molto poco pratica l’interpretazione dei risultati della simulazione. Tuttavia, come mostrato da Hoover [3], è possibile riformulare le equazioni del moto di Nosé in termini delle variabili del sistema fisico. Questo può essere ottenuto tramite le trasformazioni

$$s = s'; \quad \dot{s} = s' \dot{s}'; \quad \ddot{s} = s'^2 \ddot{s}' + s' (\dot{s}')^2; \quad (15)$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i; \quad \dot{\mathbf{r}}_i = s' \dot{\mathbf{r}}'_i; \quad \ddot{\mathbf{r}}_i = s'^2 \ddot{\mathbf{r}}'_i + s' \dot{s}' \dot{\mathbf{r}}'_i; \quad i = 1, \dots, N. \quad (16)$$

Definendo poi

$$\gamma = \frac{\dot{s}}{s}, \quad (17)$$

le equazioni del moto assumono la forma

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m} - \gamma \dot{\mathbf{r}}_i; \quad (18)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\dot{\mathbf{r}}_i^2}{m} - g k_B T_0 \right). \quad (19)$$

Il coefficiente  $\gamma$  gioca il ruolo del coefficiente  $\tau^{-1}$  nel metodo di Berendsen, ma può assumere valori negativi. Inoltre esso non è costante, ma partecipa alla dinamica. Si può mostrare che in questo approccio bisogna porre  $g = N_{\text{df}} + 1$  per ottenere il corretto campionamento dell’ensemble canonico a temperatura  $T_0$ .

Il termostato di Nosé-Hoover può essere realizzato con un algoritmo reversibile descritto da Martyna e collaboratori [4]. Consideriamo l’evoluzione temporale della generica osservabile  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \gamma)$ :

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^N \left( \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \dot{\gamma} \frac{\partial A}{\partial \gamma} = \mathcal{L} A \quad (20)$$

Risolviendo formalmente questa equazione otteniamo

$$A(t+h) = e^{h\mathcal{L}} A(t). \quad (21)$$

Dividiamo l'operatore di Liouville  $\mathcal{L}$  in tre termini:

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + (\mathbf{f}_i - \gamma \mathbf{p}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] + \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\dot{r}_i^2}{m} - g k_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} \\ &= \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3;\end{aligned}\tag{22}$$

$$\mathcal{L}_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\dot{r}_i^2}{m} - g k_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial \gamma};\tag{23}$$

$$\mathcal{L}_2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i};\tag{24}$$

$$\mathcal{L}_3 = - \sum_{i=1}^N \gamma \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}.\tag{25}$$

D'altra parte si ha, per la decomposizione di Trotter,

$$e^{h\mathcal{L}} = e^{h\mathcal{L}_3/2} e^{h\mathcal{L}_2/2} e^{h\mathcal{L}_1} e^{h\mathcal{L}_2/2} e^{h\mathcal{L}_3/2} + O(h^2).\tag{26}$$

Ora

$$e^{h\mathcal{L}_1} = 1 + h\mathcal{L}_1 + \frac{h^2}{2} \mathcal{L}_1^2 + \dots,\tag{27}$$

dove

$$e^{h\mathcal{L}_1} \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m} h;\tag{28}$$

$$e^{h\mathcal{L}_1} \gamma = \gamma + \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m} - g k_B T_0 \right).\tag{29}$$

Si ha inoltre

$$e^{h\mathcal{L}_2} \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i + h \mathbf{f}_i;\tag{30}$$

$$\begin{aligned}e^{h\mathcal{L}_3} \mathbf{p}_i &= \left( 1 + h\mathcal{L}_3 + \frac{h^2}{2} \mathcal{L}_3^2 + \dots \right) \mathbf{p}_i \\ &= \mathbf{p}_i - h \gamma \mathbf{p}_i + \frac{(-h\gamma)^2}{2} \mathbf{p}_i + \dots \\ &= e^{-h\gamma} \mathbf{p}_i.\end{aligned}\tag{31}$$

Otteniamo così il seguente algoritmo:

1.  $\mathbf{p}_i \leftarrow e^{-h\gamma/2} \mathbf{p}_i$ ;
2.  $\mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i + h \mathbf{f}_i/2$ ;
3.  $\mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i + h \mathbf{p}_i/m$ ;
4.  $\gamma \leftarrow \gamma + h \left[ \sum_{i=1}^N (p_i^2/m) - g k_B T_0 \right]$ ;
5.  $\mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i + h \mathbf{f}_i/2$ ;
6.  $\mathbf{p}_i \leftarrow e^{-h\gamma/2} \mathbf{p}_i$ .

Così costruito questo algoritmo è reversibile.

Usando idee simili, Martyna e collaboratori hanno anche ideato un algoritmo per la simulazione dell'ensemble  $pT$  in dinamica molecolare [5].

## Dimostrazione del campionamento canonico

Simulando il sistema esteso  $S'$  in dinamica molecolare stiamo campionando il corrispondente ensemble microcanonico. Consideriamo l'espressione della corrispondente funzione di partizione:

$$Z = \int ds' dP' \int \prod_{i=1}^N (d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i) \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}', \mathbf{p}', s', P') - E). \quad (32)$$

Passiamo dalle variabili virtuali a quelle fisiche mediante le trasformazioni (10). L'espressione della  $Z$  diventa

$$Z = \int ds' dP' s'^{N_{\text{df}}} \int \prod_{i=1}^N (d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i) \delta\left(\mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{P^2}{2Q} + g k_{\text{B}} T_0 \ln s' - E\right). \quad (33)$$

Sfruttando la seguente identità della funzione delta

$$\delta(f(s')) = \frac{1}{|f'(s')|} \delta(s' - s_0), \quad (34)$$

dove  $f(s_0) = 0$ , otteniamo

$$s_0 = \exp\left[\frac{1}{g k_{\text{B}} T_0} \left(E - \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \frac{P^2}{2Q}\right)\right]; \quad (35)$$

$$\begin{aligned} Z &= \int ds' dP' s'^{N_{\text{df}}} \int \prod_{i=1}^N (d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i) \frac{\delta(s' - s_0)}{g k_{\text{B}} T_0 / s'} \\ &= \int dP' \int \prod_{i=1}^N (d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i) \frac{1}{g k_{\text{B}} T_0} \exp\left[\frac{N_{\text{df}} + 1}{k_{\text{B}} T_0} \left(E - \mathcal{H}_0 - \frac{P'^2}{2Q}\right)\right] \\ &= \int \prod_{i=1}^N (d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i) \exp\left[-\frac{N_{\text{df}} + 1}{k_{\text{B}} T_0} \mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})\right] \\ &\quad \times \int dP' \frac{1}{g k_{\text{B}} T_0} \exp\left[\frac{1}{k_{\text{B}} T_0} \left(E - \frac{P'^2}{2Q}\right)\right]. \end{aligned} \quad (36)$$

Il fattore dell'ultima riga è una costante come funzione di  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , e quindi cambia il fattore di normalizzazione ma non la distribuzione. Scegliendo  $g = N_{\text{df}} + 1$  otteniamo la distribuzione canonica alla temperatura  $T_0$ .

## Bibliografia

- [1] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, Molecular-dynamics with coupling to an external bath, *Journal of Chemical Physics* **81** 3684—3690 (1984).
- [2] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods, *Journal of Chemical Physics* **81** 511—519 (1984).
- [3] William G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31** 1695—1697 (1985).

- [4] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, M. L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Molecular Physics* **87** 1117–1157 (1996).
- [5] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, M. L. Klein, Constant pressure molecular dynamics algorithms, *Journal of Chemical Physics* **101** 4177–4189 (1994).