



Doctoral Thesis

## **A novel framework for enhanced molecular dynamics based on the generalized Langevin equation**

**Author(s):**

Ceriotti, Michele

**Publication Date:**

2010

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006233446> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH. NO. 19038

**A novel framework for enhanced  
molecular dynamics based on  
the generalized Langevin equation**

A dissertation  
submitted to  
**ETH Zürich**  
for the degree of  
**Doctor of Sciences**

Presented by  
Michele Ceriotti  
M. Sc. Università di Milano - Bicocca  
Born July 26<sup>th</sup> 1982

Citizen of  
Italy

accepted on the recommendation of  
Prof. Michele Parrinello  
Prof. David E. Manolopoulos  
Prof. Ulrich W. Suter  
Prof. Bertram Batlogg

**2010**

# Abstract

The modeling of Brownian motion by Einstein and Langevin, at the beginning of the past century, can be regarded as start point of the systematic use of stochastic methods in physics and chemistry. Besides the theory of Brownian motion, stochastic methods have been applied to countless applications, including the sampling of canonical, constant-temperature ensemble in molecular dynamics simulations.

In the vast majority of cases, the stochastic differential equations which are used as a physical model or as a computational tool are assumed to be Markovian, i.e. they are able to predict the stochastic evolution of the system based on a knowledge of its state at a single instant. On the other hand, many important developments can be derived by removing this assumption. In the Mori-Zwanzig theory, for instance, when one integrates out part of the dynamical variables from a Hamiltonian system, a non-Markovian stochastic equation for the remaining degrees of freedom arises, which contains finite-memory friction and noise.

By changing the properties of the memory in this generalized Langevin equation (GLE), one can greatly influence the static and dynamic properties. In this thesis we developed a robust and flexible framework for exploiting this class of stochastic differential equations in order to enhance and modify almost at will the properties of a molecular dynamics trajectory.

We begin by mapping the non-Markovian dynamics onto a Markovian one in an extended phase-space, as this is more convenient for both simulations and analytical derivations. We then show how a number of static and dynamic properties can be computed exactly in the case of a harmonic oscillator and how the predictions in this limit compare with the behavior of a real system. By performing a fitting procedure, we can then generate sets of parameters that impart to the stochastic dynamics the properties which are best suited to the sampling problem.

When a set of independent GLEs is applied to the Cartesian coordinates of an ensemble of coupled oscillators, the response is as if the stochastic terms had been applied in normal mode representation. This is a consequence of the linear nature of the generalized Langevin equation we employ. This feature allows us to tune the properties as a function of the vibrational frequency of the (quasi-)harmonic modes, without the need to know any frequency and displacement pattern explicitly.

This property has allowed us to develop and demonstrate many different applications. For instance, one can either enhance or degrade the efficiency of sampling of selected normal modes in constant-temperature simulations. One can then increase

the efficiency of sampling for all the frequencies relevant to a given problem. Therefore, an “optimal-sampling” thermostat is obtained which guarantees reliably low correlation times and hence fast convergence of averages. Conversely, by enforcing a long correlation time, one can ensure that the stochastic thermostat will not affect the fast degrees of freedom in simulation methods based on adiabatic separation, such as Car-Parrinello dynamics. This adiabatic decoupling would otherwise be disrupted by the conventional, uncorrelated-noise Langevin equation. One can also predict the extent to which the generalized Langevin equation affects the dynamical properties, and tune it to preserve them on a selected range of frequencies. We present benchmark calculations on a flexible model of liquid water, and discuss the relevance of optimal-sampling GLE in the challenging case of path-integral molecular dynamics.

A whole new set of possibilities opens up if one does not require the GLE to obey the fluctuation-dissipation theorem. In this case a non-equilibrium dynamics is obtained, which nonetheless reaches a stationary distribution with a frequency-dependent effective temperature. By tuning the form of this dependence, dynamics with unusual properties can be obtained. We demonstrate this idea by realizing a  $\delta$ -thermostat; namely, a GLE which is tuned to set the normal modes within a narrow frequency to a finite temperature, and freeze all the others. We also prove that, by enforcing a frequency dependence of the fluctuations of position and momentum consistent with the finite-temperature density of a quantum harmonic oscillator, one obtains a good approximation for the nuclear quantum effects of light ions. Furthermore, this comes at a fraction of the computational effort that would be required by conventional techniques. After having presented a number of diverse one-dimensional examples and some benchmarks using simple classical forcefields, we discuss an application of this latter method to *ab-initio* molecular dynamics of lithium imide, a compound which is of interest as a medium for hydrogen storage.

The number and variety of methods we have presented within our framework demonstrates the adaptability of the generalized Langevin equation, and its relevance as a tool for improving significantly the efficiency and scope of molecular dynamics simulations. Many applications of the techniques we present will follow, and we also expect that other, completely different simulation schemes can be developed based on this work.

## List of publications

### Publications directly related to this thesis

1. “Efficient thermostating of path integral molecular dynamics”, M. Ceriotti, M. Parrinello, T. E. Markland and David E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **133**, 124104 (2010)
2. “The  $\delta$ -thermostat: selective normal-modes excitation by colored-noise Langevin dynamics”, M. Ceriotti and M. Parrinello, *Proc. Computer Sci.* **1**, 1601 (2010)

3. “Colored-noise thermostats à la carte”, M. Ceriotti, G. Bussi and M. Parrinello, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1170 (2010)
4. “Nuclear quantum effects in solids using a colored-noise thermostat”, M. Ceriotti, G. Bussi and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 030603 (2009)
5. “Langevin equation with colored noise for constant-temperature molecular dynamics simulations”, M. Ceriotti, G. Bussi and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 020601 (2009)

### **Other publications submitted during the doctorate**

1. “Static disorder and structural correlations in the low temperature phase of lithium imide”, G. Miceli, M. Ceriotti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, submitted
2. “Solid-liquid interface free energy through metadynamics simulations”, S. Angioletti-Uberti, M. Ceriotti, P. D. Lee and M. W. Finnis, *Phys. Rev.* **B 81**, 125416 (2010)
3. “Ab initio study of the diffusion and decomposition pathways of SiH<sub>x</sub> species on Si(100)”, M. Ceriotti, S. Cereda, F. Montalenti, L. Miglio and M. Bernasconi, *Phys. Rev.* **B 79**, 165437 (2009)
4. “A Hybrid Approach to Fermi Operator Expansion”, M. Ceriotti, T. D. Kühne and M. Parrinello, *AIP Proc.* 1148, 658 (2009)
5. “An efficient and accurate decomposition of the Fermi operator”, M. Ceriotti, T. D. Kühne and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **129**, 024707 (2008)
6. “First principles study of Ge/Si exchange mechanisms at the Si(100) surface”, E. Zipoli, S. Cereda, M. Ceriotti, M. Bernasconi, L. Miglio and F. Montalenti, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 191908 (2008)
7. “Diffusion and desorption of SiH<sub>3</sub> on hydrogenated H : Si(100) (2 × 1) from first principles”, M. Ceriotti and M. Bernasconi, *Phys. Rev.* **B 76**, 245309 (2007)
8. “Conjugate gradient heat bath for ill-conditioned actions”, M. Ceriotti, G. Bussi and M. Parrinello, *Phys. Rev.* **E 76**, 026707 (2007)
9. “Quantitative estimate of H abstraction by thermal SiH<sub>3</sub> on hydrogenated Si(001)(2x1)”, S. Cereda, M. Ceriotti, F. Montalenti, M. Bernasconi and Leo Miglio, *Phys. Rev.* **B 75**, 235311 (2007)

### **Publications submitted before the doctorate**

1. “Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO<sub>2</sub>: the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  phases”, M. Ceriotti, F. Pietrucci and M. Bernasconi, *Phys. Rev.* **B 73**, 104304 (2006)
2. “Impact-driven effects in thin-film growth: steering and transient mobility at the Ag(110) surface”, M. Ceriotti, R. Ferrando and F. Montalenti, *Nanotechnology* **17** 3556 (2006)

# Riassunto

La modellizzazione del moto browniano messa in atto da Einstein e Langevin agli inizi del ventesimo secolo può essere considerata il momento centrale a partire dal quale i metodi stocastici sono stati impiegati in modo sistematico in fisica e chimica. Oltre che nella teoria del moto browniano, tecniche stocastiche sono state utilizzate in innumerevoli applicazioni, compreso il campionamento dell'*ensemble* canonico, per mezzo di simulazioni di dinamica molecolare a temperatura finita.

Nella maggior parte dei casi si considera che le equazioni differenziali stocastiche, utilizzate come modello fisico o come utile strumento computazionale, siano markoviane: in altre parole, che siano in grado di predire l'evoluzione stocastica del sistema a partire dalla conoscenza del suo stato ad un determinato istante. D'altra parte, eliminando questo assunto si possono ottenere molti risultati di grande interesse. Per esempio, quando nella teoria di Mori-Zwanzig si integrano le equazioni del moto per una parte delle variabili dinamiche di un sistema hamiltoniano, si ottiene un'equazione del moto non-markoviana per i gradi di libertà residui. Tale equazione è caratterizzata da una forza stocastica e da un termine di attrito, entrambi con una memoria finita.

Manipolando le proprietà di tali funzioni di memoria è possibile influenzare il comportamento statico e dinamico di questa equazione di Langevin generalizzata. In questa tesi abbiamo sviluppato un formalismo rigoroso e flessibile, che permette di sfruttare questa classe di equazioni differenziali stocastiche per modificare liberamente le proprietà di una traiettoria di dinamica molecolare, ad esempio rendendo più efficiente l'esplorazione di nuove configurazioni atomiche.

Il metodo che proponiamo prende spunto dall'isomorfismo esistente tra una dinamica non-markoviana ed una più semplice dinamica markoviana in uno spazio esteso. In questo modo diviene possibile calcolare analiticamente un gran numero di proprietà statiche e dinamiche della traiettoria, in particolare quando l'equazione di Langevin generalizzata (ELG) è applicata ad un oscillatore armonico. Per mezzo di una procedura di ottimizzazione è quindi possibile generare molteplici di insiemi di parametri in grado di modificare le proprietà della dinamica stocastica, rendendola adatta al problema in esame. Oltre a discutere questi risultati, osserveremo come il comportamento venga modificato nel caso di sistemi fortemente anarmonici.

La semplicità e l'efficacia del nostro approccio dipendono dal fatto che, in virtù della linearità delle equazioni stocastiche che usiamo, quando un insieme di ELG non correlate tra loro vengono applicate alle coordinate cartesiane di un insieme di oscillatori accoppiati la risposta è la stessa che si avrebbe qualora le equazioni fossero

state applicate direttamente nella base dei modi normali. Tale caratteristica permette di regolare le proprietà del metodo in funzione della frequenza dei modi normali presenti, senza conoscerne la frequenza esatta, né tanto meno gli spostamenti atomici a cui corrispondono.

Questa proprietà ci ha permesso di sviluppare e applicare numerose strategie diverse. Ad esempio, è possibile incrementare o diminuire l'efficienza dell'esplorazione configurazionale in funzione della frequenza. È quindi possibile migliorare l'efficienza del campionamento su un ampio intervallo di frequenze, ottenendo un termostato "ottimale" che assicura bassi tempi di correlazione per numerose osservabili, e di conseguenza una rapida convergenza delle corrispondenti medie. Al contrario, è anche possibile escludere dal campionamento un determinato intervallo di frequenze, imponendo un lungo tempo di correlazione. Questo secondo approccio è particolarmente utile nel caso di metodi basati sulla separazione adiabatica, quale la dinamica Car-Parrinello. Infatti, la dinamica di Langevin convenzionale, basata su un rumore bianco, provocherebbe la rottura del disaccoppiamento adiabatico ed il fallimento della tecnica di simulazione. Infine, è possibile valutare quantitativamente il grado di disturbo introdotto dall'ELG sulle proprietà dinamiche, e regolarlo in modo tale da preservare la dinamica di alcune frequenze selezionate. Discuteremo alcune simulazioni di prova, nel caso di un modello flessibile di acqua, discutendo anche i meriti dell'ELG nel difficile caso della dinamica *path integral*.

È possibile sviluppare una nuova categoria di metodi, oltre a quelli finora descritti, qualora non si richieda che l'ELG soddisfi il teorema fluttuazione-dissipazione. Ne risulta in tal caso una dinamica fuori equilibrio, che d'altra parte comporta una distribuzione stazionaria caratterizzata da una temperatura efficace dipendente dalla frequenza. Modificando tale dipendenza è quindi possibile realizzare traiettorie con proprietà inusuali. Come primo esempio, presentiamo un "termostato  $\delta$ ", ovvero un'ELG costruita in modo tale da riscaldare esclusivamente i modi normali all'interno di un ristretto range di frequenze, congelando tutti gli altri. Con un approccio simile è anche possibile imporre una dipendenza delle fluttuazioni dalla frequenza compatibile con la distribuzione di equilibrio di un oscillatore armonico quantistico, ottenendo di conseguenza una buona approssimazione degli effetti quantistici legati ai nuclei leggeri. Il vantaggio principale di questa tecnica è il suo costo computazionale contenuto, ai fini pratici pari a quello di una dinamica convenzionale. Dopo aver dimostrato questo metodo in numerosi problemi monodimensionali, esso sarà applicato alla dinamica molecolare da principi primi dell'imide di litio, un composto di grande rilevanza per applicazioni di stoccaggio d'idrogeno.

Il numero e la varietà di metodi che abbiamo presentato nell'ambito del nostro formalismo dimostrano l'adattabilità dell'ELG, e la sua importanza come strumento per migliorare significativamente efficienza e campo di applicazione della dinamica molecolare. Non solo ci aspettiamo che queste tecniche trovino applicazione in numerosi casi concreti, ma riteniamo anche che sia possibile, basandosi sullo stesso approccio, sviluppare schemi di simulazione completamente nuovi.