

Számítógépes szimulációk: molekuláris dinamika és Monte Carlo

Boda Dezső

Fizikai Kémiai Tanszék
Pannon Egyetem

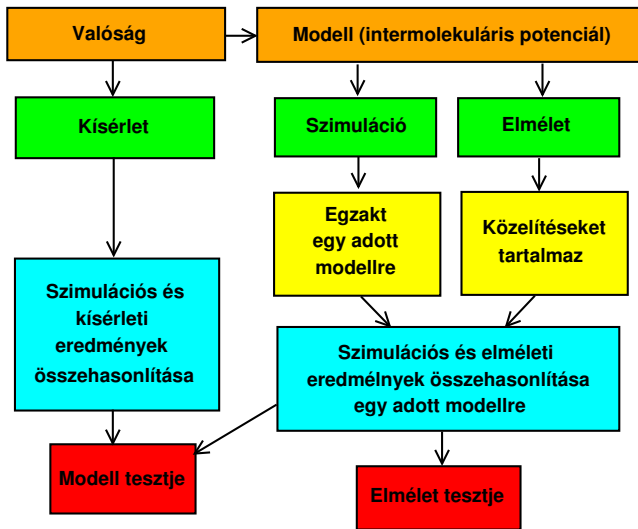
boda@almos.vein.hu

2014. március 21.

Statisztikus mechanikai alapok

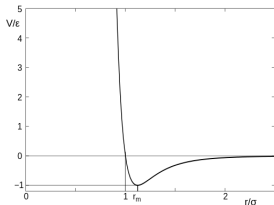
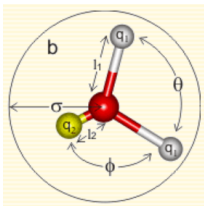
- N részecskés klasszikus rendszer
- **Fázistér:** $\Gamma = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N\}$
Rendszer egy mikroállapota: **fázispont**
Trajektória: $\Gamma(t)$
- **Időátlag:** $\bar{f} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f[\Gamma(t)] dt$
Molekuláris dinamikai (**MD**) szimuláció ezt határozza meg
- Minden mikroállapotnak jól meghatározott **valószínűsége** van.
- Kanonikus sokaság (NVT): $p_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}$
- **Állapotösszeg:** $Q = \sum_i e^{-E_i/kT}$ illetve $Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-E(\Gamma)/kT} d\Gamma$
- **Sokaságátlag:** $\langle f \rangle = \sum_i f_i p_i$ illetve $\langle f \rangle = \frac{1}{N! h^{3N} Q} \int f(\Gamma) e^{-E(\Gamma)/kT} d\Gamma$
Monte Carlo (**MC**) szimuláció határozza meg
- **Ergodikus hipotézis:** egyensúlyban az időátlag és a sokaságátlag egyenlő

Kísérlet, modell, szimuláció, elmélet



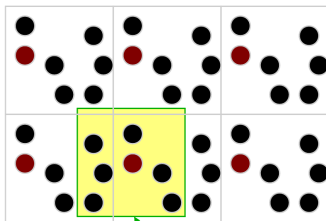
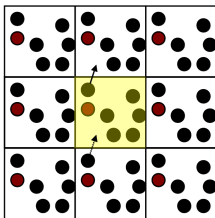
Intermolekuláris potenciálok

- **Rövid hatótávolságú taszító** (részecskék véges mérete - Pauli-féle kizárási elv)
 - Merevgömb potenciál: $u_{\text{HS}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha } r < \sigma \\ 0 & \text{ha } r > \sigma \end{cases}$
 - Puha taszító potenciál (Lennard-Jones): $u_{12} = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$
- **Diszperziós vonzó potenciálok** (Lennard-Jones vonzó tagja): $u_6 = -4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$
- **Elektrosztatikus kölcsönhatások:**
 - Coulomb-potenciál: $u_C(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$
 - Dipólus-dipólus, dipólus-kvadruplólus, stb. kölcsönhatások
 - Erőterek: parciális töltések halmaza



Szimulációkról általában

- A szimuláció olyan mint egy mérés (mintavétel)
- Kísérlet szempontjából elmélet (modellezés);
elmélet szempontjából kísérlet (összehasonlítási alap)
- Létrehozunk egy **szimulációs cellát**.
- Ebbe belepakoljuk a részecskéket, amik között az előírt kölcsönhatások hatnak
- Létrehozzuk a **kényszereket** (falak, külső erők)
- Peremfeltételeket alkalmazunk
- Homogén rendszerek (tömbfázis): **periodikus peremfeltétel**



Molekuláris dinamika

- A részecskék a trajektóriák „mentén” mozognak: $\Gamma(t) = \{\mathbf{r}^N(t), \mathbf{v}^N(t)\}$
- Ezeket a newtoni mozgásegyenletekből számoljuk: $m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}^N)$
- Gyorsulás: $\mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}^N)/m_i$
- Az erőt az intermolekuláris kölcsönhatásokból kapjuk:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = - \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i}$$

- Coulomb-erő:

$$\mathbf{f}_{ij}^C(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = - \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}$$

- Lennard-Jones erő:

$$\mathbf{f}_{ij}^{LJ}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = -24\epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2}$$

- Az egyenletrendszer megoldása numerikusan történik

Verlet-algoritmus

- A részecske pozíciója $t \pm \Delta t$ -ben:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}(t)$$

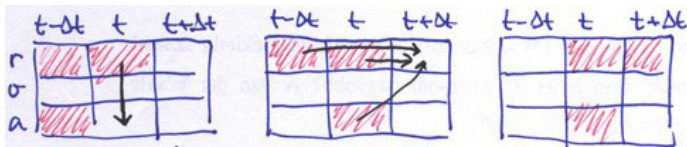
$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}(t)$$

- Összeadva a két egyenletet kapjuk:

$$2\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) - \Delta t^2 \mathbf{a}(t)$$

- A sebesség t -ben:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$



„Leap-frog” algoritmus

- A részecske pozíciója $t + \Delta t$ -ben:

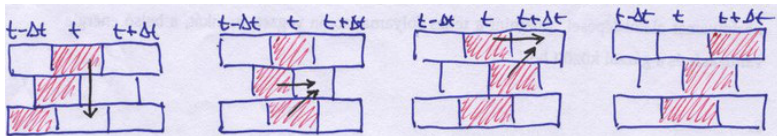
$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (*)$$

- A részecske sebessége $t + \Delta t$ -ben:

$$\mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \mathbf{a}(t) \quad (**)$$

- A sebesség t -ben:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{v}(t + \Delta t) + \mathbf{v}(t - \Delta t)}{2}$$



Termostálás

- Az MD szimuláció „természetes” sokasága: **mikrokanonikus** (NVE) sokaság
- Teljes energia állandó: $E = K + U_{\text{pot}}$
- **Kinetikus energia:** $K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$
- **Potenciális energia:** $E_{\text{pot}} = \sum_{i < j} u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$
- Az energia a kettő között fluktuál (vesztés a numerikus megoldás során)
- **Kanonikus sokaság:** hőmérséklet állandó (NVT)
- Kinetikus energia állandó: $K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} NkT$
- Legegyszerűbb módszer: sebességek **újraszámítása**

Átlagolás

- Bármely fizikai mennyiség vagy a konfigurációtól, $\{\mathbf{r}^N\}$, vagy a sebességektől, $\{\mathbf{v}^N\}$, függ (vagy mindkettőtől), és azokon keresztül az időtől:

$$f(t_k) = f[\mathbf{r}_1(t_k), \dots, \mathbf{r}_N(t_k), \mathbf{v}_1(t_k), \dots, \mathbf{v}_N(t_k)]$$

- Időátlag:

$$\bar{f} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M f(t_k)$$

- Meghatározható fizikai mennyiségek:
 $E, K, U_{\text{pot}}, p, H, F, \mu_i, G, c_p, c_v, g(r), \rho_i(\mathbf{r})$, stb.
- Determinisztikusan vettünk mintát a fázistérből a trakejtória (idővonal) mentén.

Monte Carlo

- Stochasztikus mintavételi mód: véletlenszerűen veszünk mintát a konfigurációs térből
- Ismétlés: $Q = Q_{\text{transz}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vibr}} Q_{\text{konf}}$.
- Transzláció, rotáció, vibráció: ideális gáz – analitikus függvények
- Konfigurációs rész: részecskék közötti kölcsönhatástól (potenciális energia) függ:

$$Q_{\text{konf}} = \frac{1}{V^N} \int \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(\mathbf{r}^N)}{kT}\right) d\mathbf{r}^N$$

- Monte Carlo (MC) csak ezt a részt mintavételezi
- Ha minden konfigurációt ugyanolyan valószínűséggel vennénk be a mintába, akkor a sokaságtágot így kapnánk:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M f_i e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=1}^M e^{-E_i/kT}}$$

- Nem hatékony, mert kis valószínűségű ($e^{-E_i/kT} \ll 1$) állapotokat is beveszünk a mintába, feleslegesen.

Boltzmann mintavételezés

- Válogassuk be a mintába az állapotokat $p_i = e^{-E_i/kT}/Q$ valószínűséggel.
- Ekkor a valószínűbb állapotokat nagyobb valószínűséggel mintavételezzük.
- A sokaságátlag ekkor:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M f_i \frac{e^{-E_i/kT}}{p_i}}{\sum_{i=1}^M \frac{e^{-E_i/kT}}{p_i}} = \frac{\sum_{i=1}^M f_i}{M}$$

- Az m állapotból az n állapotba való átmenet valószínűsége:

$$p_{mn} = \frac{e^{-E_n/kT}/Q}{e^{-E_m/kT}/Q} = e^{-(E_n - E_m)/kT} = e^{-\Delta E/kT}$$

- Megvalósítása: Metropolis-Hastings mintavételezés.

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

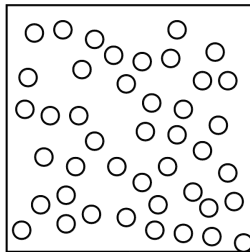
NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.



Metropolis mintavételezés

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 6

JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

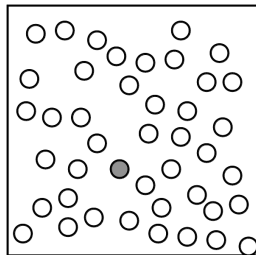
AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

1 Véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét



Metropolis mintavételezés

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 6

JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

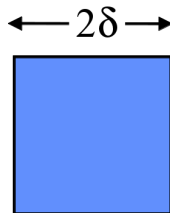
AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

- 1 Véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét
- 2 Kijelölünk egy 2δ nagyságú kockát a részecske körül



Metropolis mintavételezés

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 6

JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

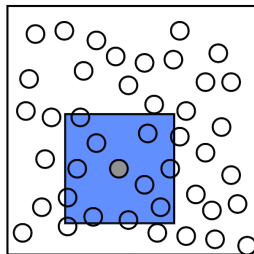
AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

- 1 Véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét
- 2 Kijelölünk egy 2δ nagyságú kockát a részecske körül



Metropolis mintavételezés

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 6

JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

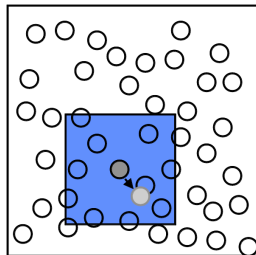
AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

- 1 Véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét
- 2 Kijelölünk egy 2δ nagyságú kockát a részecske körül
- 3 Ezen belül véletlenszerűen elmozdítjuk



Metropolis mintavételezés

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 6

JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

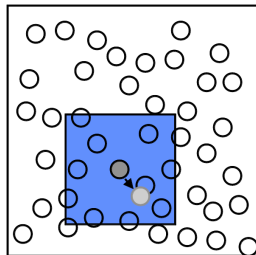
AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

- 1 Véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét
- 2 Kijelölünk egy 2δ nagyságú kockát a részecske körül
- 3 Ezen belül véletlenszerűen elmozdítjuk
- 4 Az elmozdítás elfogadása:
 - Ha $\Delta E < 0$, mindig elfogadjuk.
 - Ha $\Delta E > 0$, akkor $e^{-\Delta E/kT}$ valószínűséggel fogadjuk el.



Metropolis mintavételezés

- Ez a MC lépés megfeleltethető a környezettel (termosztáttal) való hőcserének – **termikus egyensúly**.
 - T növelése növeli a $e^{-\Delta E/kT}$ valószínűséget, így a nagyobb energiájú állapotokat nagyobb valószínűséggel fogadjuk el.
 - Ha $T \rightarrow 0$, akkor csak a $\Delta E < 0$ mozgásokat fogadjuk el: alapállapot felé sodródik a rendszer
- Nagyon flexibilis mintavételezési technika; könnyű változatos, a célunknak megfelelő mintavételezési módszereket tervezni.
- Például: egyéb sokaságok szimulációja
 - **Izoterm-izobár sokaság** (NpT): szimulációs cella méretének változtatása p nyomású környezettel való mechanikai munka „cseréje” – **mechanikai egyensúly**
 - **Nagykanonikus sokaság** (μVT): részecske véletlenszerű behelyezése/kivétele μ kémiai potenciálú környezettel való részecskecsere – **komponens-egyensúly**

MD vs. MC – előnyök, hátrányok

- MC-vel állapotok sorozatát generáljuk, amiket a saját statisztikai súlyuknak megfelelően válogattunk be a mintába.
- Ezeket nem kell „időrendben” a mintába válogatni.
- Dinamikát viszont nem tudunk szimulálni, **nincs idő az MC szimulációban.**
- MC – egyrészesckés mozgatások
- MD – minden részecskét elmozgatunk egy időlépésben
- MD-vel a fázistér egy adott részét szimuláljuk egy adott szimulációs idő (10-100 ns) alatt. A fázistér távolabbi részeibe esetleg nem jutunk el.
- **MC-vel szabadon „ugrálunk” a fázistér különböző pontjai között, ha tudunk.**
- Könnyen beleragadhatunk lokális minimumokba (ion a hidrátburokban), amikből az MD könnyen kihozza a rendszert.
- Dinamikát (transzport, időfüggő folyamatok) MD-vel lehet szimulálni.
- Egyéb módszerek transzport szimulációjára: Langevin (Brown) Dinamika, Dinamikus Monte Carlo, Lokális Egyenúlyi Monte Carlo (lásd a következő előadást)