

# Metody modelowania nanostruktur

## Modelowanie molekularne

Marcin Buchowiecki

February 27, 2014

# Spis treści

- 1 Wprowadzenie - wstęp do modelowania molekularnego
- 2 Mechanika statystyczna a termodynamika; mechanika kwantowa
- 3 Pola siłowe i problem wielu minimów
- 4 Dynamika molekularna
- 5 Metoda Monte Carlo
- 6 Symulacje w różnych zespołach statystycznych
- 7 Energia swobodna w symulacjach molekularnych
- 8 Techniki zaawansowane
- 9 Efekty oddziaływania promieniowania z materiałami

# Modelowanie molekularne

Nanostruktury - struktury materialne składające się z elementów, których wielkość zawiera się (umownie) w granicach od kilku do kilkuset **nanometrów**.

Typowe wiązanie chemiczne:  **$100 - 200\text{pm} = 0.1 - 0.2\text{nm}$**

# Modelowanie molekularne

- **Ogólna idea** - przewidywanie własności substancji.
  - Superkomputery.
  - Klastry.
  - Obliczenia rozproszone (Rosetta@home - poszukiwanie leków przeciwnowotworowych).

# Modelowanie molekularne

- **Jaguar** - Cray, 6-rdzeniowe operatory AMD (224256 rdzeni), Linux, 1.75 petaFLOP-ów ( $1.75 \cdot 10^{15}$  operacji zmiennoprzecinkowych na sekundę).

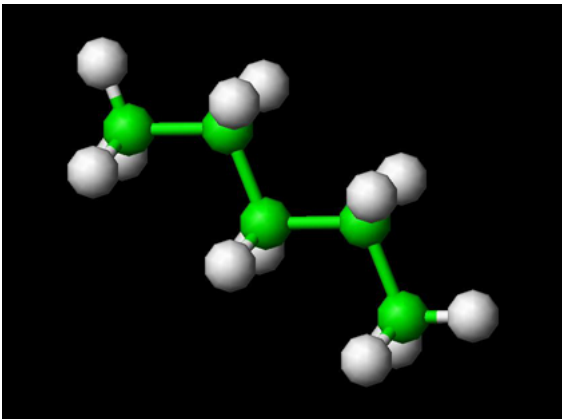


Czerwiec 2013 - Tianhe-2, Chiny (3 120 000 rdzeni), 33.86  
petaFLOP-ów, Kylin Linux.

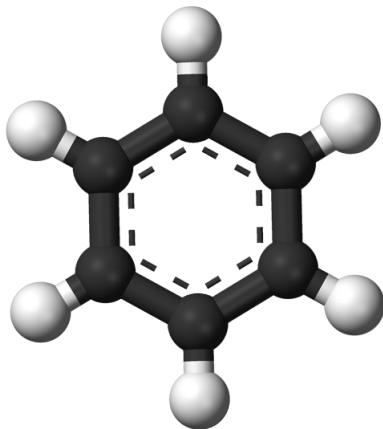
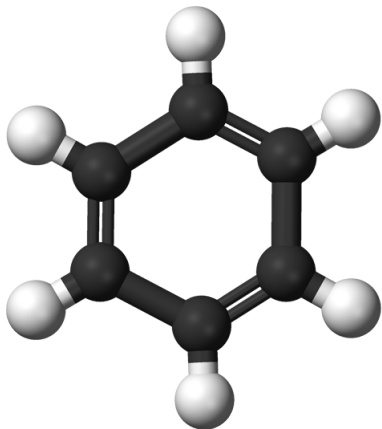
# Modelowanie molekularne



# Struktura cząsteczek

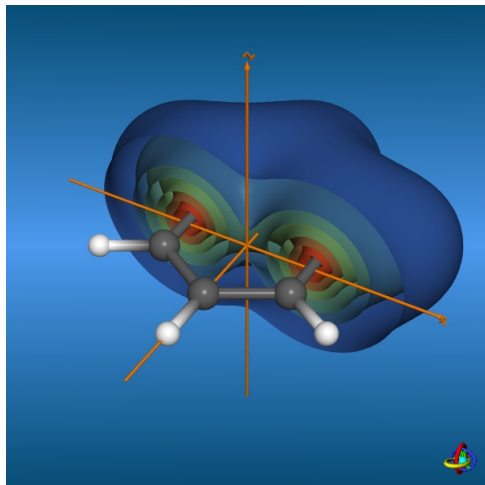


# Struktura cząsteczek





# Struktura cząsteczek



# Struktura cząsteczek - wizualizacja - VMD

The screenshot displays the VMD software interface, which is used for visualizing molecular structures. The main window, titled "GL Display", shows a 3D representation of a protein structure. The protein backbone is shown as a purple ribbon, with several side chains highlighted in yellow and blue. The protein is bound to a grey, semi-transparent surface, likely representing a membrane or a specific binding site. The interface includes several control panels:

- graphics**: This panel allows users to select molecules, atoms, and image controls. It includes options for coloring methods (CuberD, License), drawing methods (Licence), and sphere/cylinder sizes. There are also buttons for "Apply Changes", "Create New", "Clear Changes", and "Delete".
- atomate**: This panel provides controls for starting and ending the simulation, including "Start", "End", "Go", and "Pause" buttons. It also has a "View To" field and a "Speed" slider.
- render**: This panel allows users to specify the output filename and format (e.g., "PDB", "PS", "PNG"). It includes a "Go" button and a "Render Command" field.
- main**: This panel contains a navigation tree on the left with categories like "Main", "Atomate", "Edit", "Graphics", "Labels", "Render", "Display", "Color", "Spin", "Tracker", and "Help".
- vmd console**: This panel at the bottom right shows the command history and output of the VMD application, including version information and the current rendering command.

At the bottom of the slide, there are navigation icons for navigating through the presentation slides.

# Struktura cząsteczek

Dynamika cząsteczki.


## Modelowanie molekularne - symulacje molekularne

**Eksperyment komputerowy** - symulacja komputerowa odgrywa rolę eksperymentu zaprojektowanego do testowania teorii; można porównać wyniki symulacji z wynikami (przybliżonej) teorii - jeżeli występuje niezgodność to teoria jest zła.

Z drugiej strony - porównanie symulacji z eksperymentem - symulacja (użyty w niej model) jest zła.

**Uwaga!** Symulacja komputerowa daje wgląd w zjawisko ale nie daje zrozumienia (tylko liczby - obarczone błędem statystycznym - potrzeba  $\infty$  długiej symulacji).

W niektórych dziedzinach są dobre teorie i nie potrzeba symulacji (rozrzedzone gazy) ale np. w przypadku gęstych cieczy i własności substancji w ekstremalnych warunkach jest mało danych eksperymentalnych.

Często przewiduje się **własności materiałów**, np. łatwiej jest zmierzyć eksperymentalnie punkt zamarzania wody w warunkach pokojowych ale pod dużym ciśnieniem już nie. 

# Modelowanie molekularne

Symulacja pozwala **odseparować** różne efekty fizyczne.

**Modelowanie molekularne** - ogólny termin określający teoretyczne i obliczeniowe metody modelowania struktury i własności cząsteczek (=molekuł).

- Metodami tymi bada się małe układy chemiczne oraz duże cząsteczki (białka) a także materiały (polimery itp.) i związki aktywne biologicznie (zwijanie się białek i ich stabilność, katalizę enzymatyczną, zmiany konformacji związane z aktywnością biologiczną, rozpoznawanie molekularne, DNA, kompleksy membranowe)
- Bada się:
  - 1 strukturę
  - 2 dynamikę
  - 3 własności termodynamiczne

# Modelowanie molekularne - Mechanika molekularna

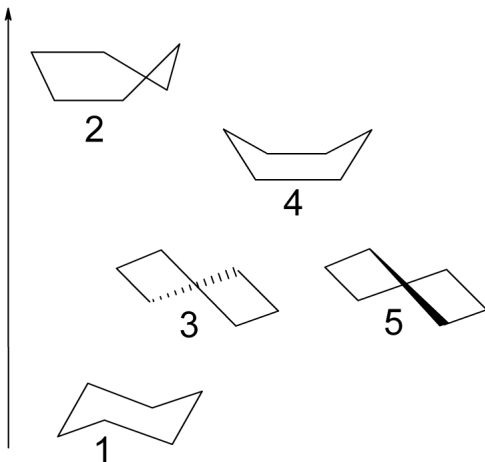
**Mechanika molekularna (MM)** - metoda przewidywania stabilnej konfiguracji (trwałe ułożenie atomów) lub konformacji poprzez minimalizację energii potencjalnej układu  $V(\mathbf{R})$  czyli elektronowej energii molekuly lub układu molekuł.

Lokalna MM - polega na szukaniu minimum lokalnego energii potencjalnej np. metoda gradientowa ( $\text{grad}(V) = 0$ ; hessian); układ nie może poruszać się pod górę potencjału.

- Giętka MM - wiązania traktowane są jak nierozrywalne sprężyny.
- Sztywna MM - długości wiązań i kąty pomiędzy nimi są ustalone (wartości doświadczalne); mniej zmiennych.
- MM z rozrywalnymi wiązaniami - więcej zmiennych - oscylatory Morse'a (-: obliczenie eksponenty jest droższe; 3 parametry a nie dwa; +: zwykle wiązania się nie rozrywają).

# Modelowanie molekularne - Mechanika molekularna

Konformacje cykloheksanu - krzesłowa (1) i łodziowa (4):



# Modelowanie molekularne - Globalna mechanika molekularna

**Globalna MM** - niezależna od punktu początkowego; powinna odwiedzić każdy obszar hiperpowierzchni energii potencjalnej (problem ergodyczności).

**Schepens** - liczba znalezionych konformerów jest proporcjonalna do czasu prowadzenia badań.

Przykład: liczba minimów rośnie wykładniczo z ilością atomów w klastrze Lennarda-Jonnesa.

**Analiza konformacyjna** - znajdowanie konformacji w danych warunkach; w temperaturze pokojowej przeważają konformacje o niższej energii a zwykle najważniejsza jest konformacja odpowiadająca minimum globalnemu.



# Modelowanie molekularne - Globalna mechanika molekularna

**Uwaga!** Rzeczywista konformacja nie zawsze jest minimum globalnym funkcji potencjału- lepszym kryterium jest minimum energii swobodnej  $E - TS$  (uwzględnia entropię a więc ilość dostępnych stanów przy danej energii) - w szerokiej studni potencjału jest więcej stanów oscylacyjnych niż w wąskiej ( $\Delta E = h\nu$ ,  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ).

Czasem molekula może wskutek **przeszkód** sterycznych (= geometrycznych) lub czynnika zewnętrznego zostać złapana w lokalne minimum (tzw. **kinetyczne** np. diament, fullereny), które jest różne od globalnego (**termodynamicznego**).

# Modelowanie molekularne - MC i MC

- **Dynamika molekularna** - równanie Newtona; przez prędkości początkowe atomów uwzględnia się temperaturę.
  - Pierwsze symulacje - 1953 - MANIAC (Los Alamos) - symulacja cieczy (Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, Teller) oraz anharmonicznego 1-wymiarowego kryształu (Metropolis Ulam).
- **Dynamika Monte Carlo** - zmiany położenia atomów są wyznaczone na podstawie liczb losowych.
  - Pierwsza symulacja - Alder i Wainwright (Livermoore) - dynamika twardych sfer.
  - Pierwsza symulacja prawdziwego materiału - 1959 - Vineyard (Brookhaven) - uszkodzenia kryształu Cu pod wpływem promieniowania.

# Modelowanie molekularne - MC i MC

**Trajektoria układu** - zależność położenia atomów od czasu.

**Dynamika kwantowo-klasyczna** - do opisu reakcji chemicznych np. układ enzym + rozpuszczalnik można podzielić na 3 regiony: I (centrum aktywne; równanie Schrödingera zależne od czasu), II (reszta enzymu; klasyczna MD), III (rozpuszczalnik; ośrodek ciągły o pewnej przenikalności dielektrycznej).

Region I - poddany działaniu zewnętrznego pola elektrycznego od regionów II i III.

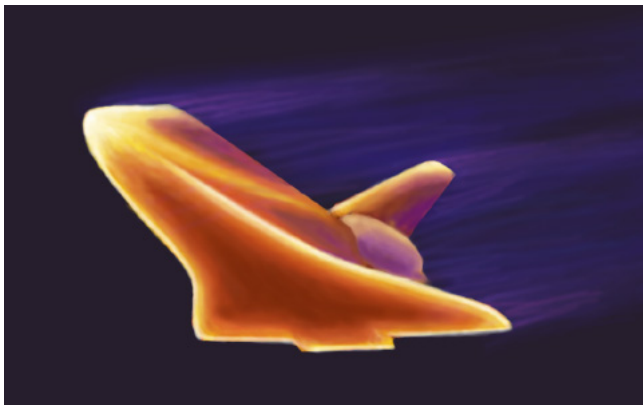
Region II - pod wpływem pola elektrycznego regionu I.

# Modelowanie molekularne - badania materiałowe

- **Badania materiałowe** - wpływ struktury materiału na właściwości elektryczne, mechaniczne, optyczne, powierzchniowe, magnetyczne, termiczne.
- **Zadania praktyczne:**
  - Określanie i zapobieganie (zwykle przez zmianę struktury) niepożądanym zmianom właściwości użytkowych materiałów.
  - Opracowywanie sposobów otrzymania, obróbki, użytkowania i ochrony (np. przed korozją).
  - Badanie materiałów naturalnych (drewno, jedwab) i próba ich naśladowania w produkcji materiałów sztucznych.

# Modelowanie molekularne - badania materiałowe

- Prom kosmiczny podczas lądowania rozgrzewa się ok.  $1510^{\circ}\text{C}$ .



# Modelowanie molekularne - badania materiałowe

- Prom kosmiczny pokryty jest kompozytem węgiel-węgiel C/C - grafit wzmocniony włóknem węglowym.
  - różne własności w zależności od ułożenia włókien,
  - w promie Columbia płytką tego materiału została złamana,
  - zachowuje własności w temperaturze ponad 2000° C
  - stosowany też w pociskach międzykontynentalnych i tarczach hamulcowych F1,
  - C/SiC - podobny materiał uważany za jeszcze trwalszy.

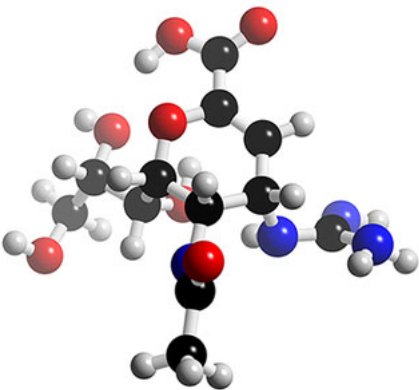
# Modelowanie molekularne - wspomagane komputerowo

## projektowanie leków

- Jeżeli wiemy coś o tym jak lek powinien działać na poziomie cząsteczkowym można podjąć zaprojektowanie go.
- Zwykle cząsteczka leku ma pasować do pewnego białka w organizmie człowieka lub patogenu.
  - 1 możemy znać inną pasującą cząsteczkę,
  - 2 lub znać strukturę białka (miejsce aktywne).
- Trzeba brać też pod uwagę efekty uboczne i czas życia.

# Modelowanie molekularne - wspomagane komputerowo projektowanie leków

- **Zanamivir** ( $C_{12}H_{20}N_4O_7$ ) - lek przeciwwirusowy - grypa - 1989r.



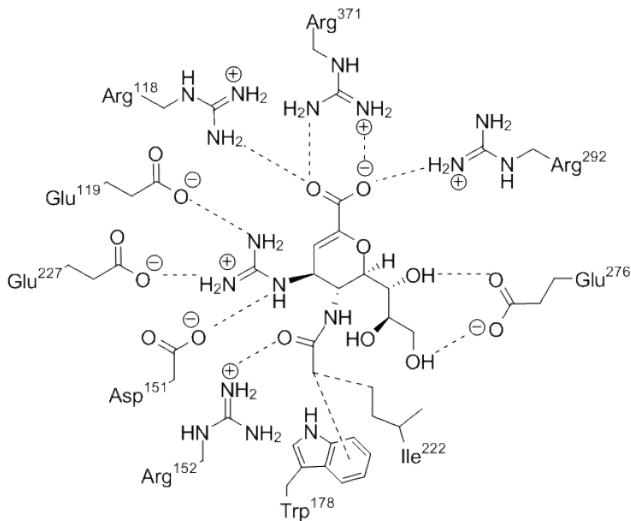


# Modelowanie molekularne - wspomagane komputerowo

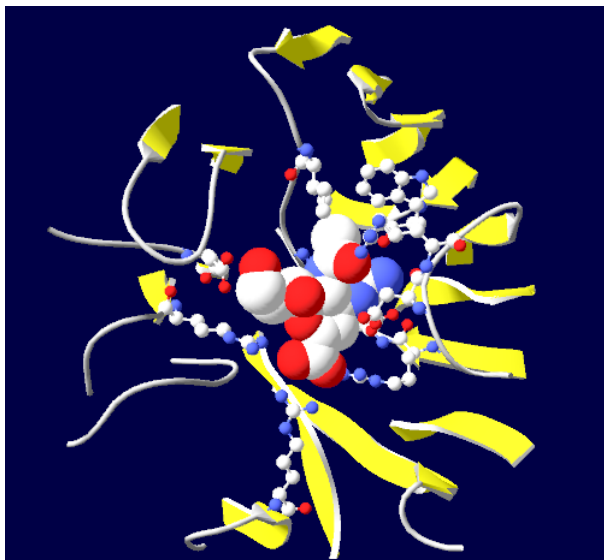
## projektowanie leków

- Jak zaprojektowano Zanamivir?
  - 1 Lek ma wiązać się z białkiem wirusa (neuraminidaza) co powoduje, że przestaje ono działać.
  - 2 Znano strukturę tego białka dzięki kryształografii rentgenowskiej.
  - 3 Znany był też pewien związek (DANA), który łączy się z tym białkiem (ale za słabo).
  - 4 Użyto metod modelowania molekularnego do zaprojektowania innych cząsteczek silnie wiążących się z miejscem aktywnym.
  - 5 Sprawdzano jakie oddziaływania między częściami cząsteczki i białka są korzystne.
  - 6 Odkryto w białku obszar o ujemnym ładunku, który wiąże się z jedną z grup  $OH$  cząsteczki DANA.
  - 7 Zastąpiono tą grupę dodatnio naładowaną grupą  $NH_2$  - nowa cząsteczka działała 100 razy efektywniej.
  - 8 Dalsze dopasowanie do kształtu białka - użycie większej grupy atomów  $-NH- (= NH)NH_2$ .

# Modelowanie molekularne - wspomaganie komputerowo projektowanie leków



# Modelowanie molekularne - wspomagane komputerowo projektowanie leków



# Modelowanie molekularne - medycyna

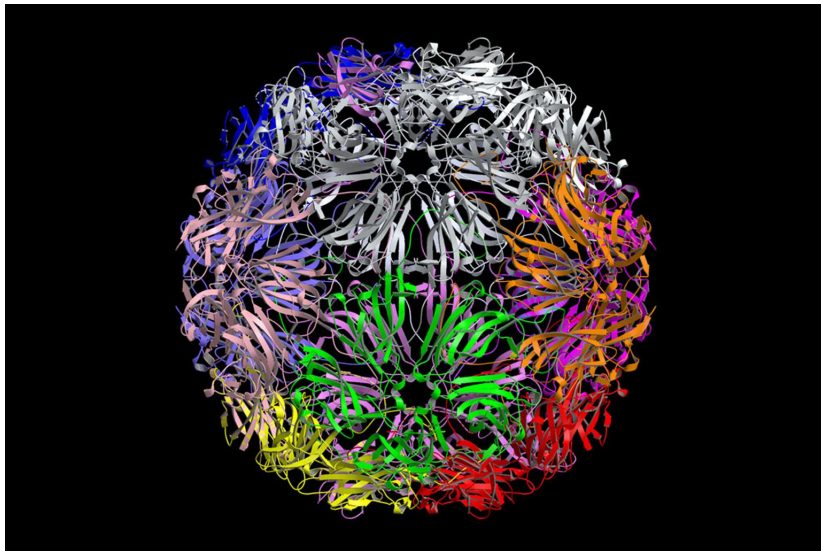
- **Związki aktywne biologicznie** - zwijanie się białek i ich stabilność, działanie enzymów, zmiany konformacji związane z aktywnością biologiczną, rozpoznawanie molekularne, DNA.

- Enzym:

Villin.

- Wirus (satelitarny wirus mozaikowatości tytoniu - wirusy satelitarne są jednymi z najmniejszych, 1 milion atomów, czas 14 ns):

# Modelowanie molekularne - medycyna

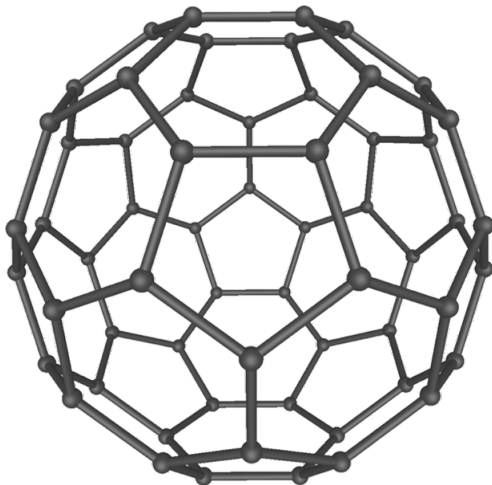


# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

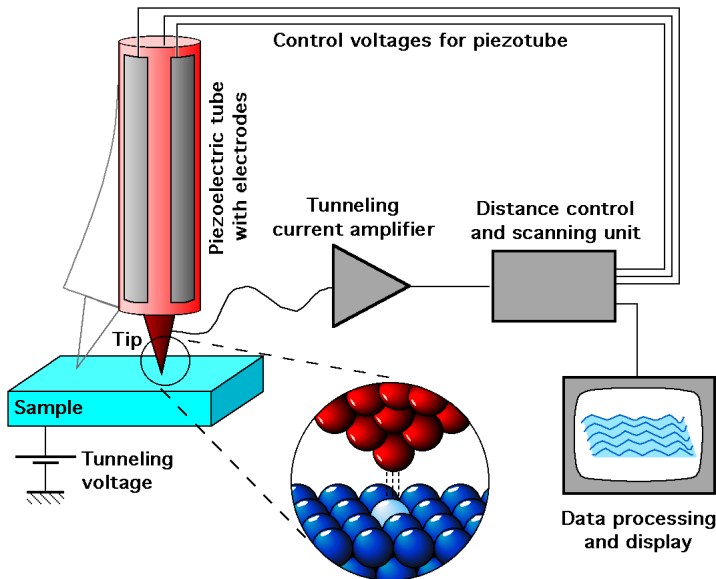
- **Nanotechnologia** - badania sposobów kontrolowania materii na poziomie atomowym lub molekularnym.
  - Rozwój materiałów i urządzeń w tej skali.
  - Molekularna samo-organizacja.
  - Medycyna, elektronika, produkcja energii.
- Richard Feynman (1959) "There's Plenty of Room at the Bottom".
- Praktyczny początek lata 80-te; powstanie mikroskopów pozwalających też manipulować atomami np. **skaningowy mikroskop tunelowy (STM)**
  - ten sam instrument pozwala uzyskiwać obraz i manipulować atomami.
- Odkrycie **fullerenów**.

# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

- Fulleren  $C_{60}$



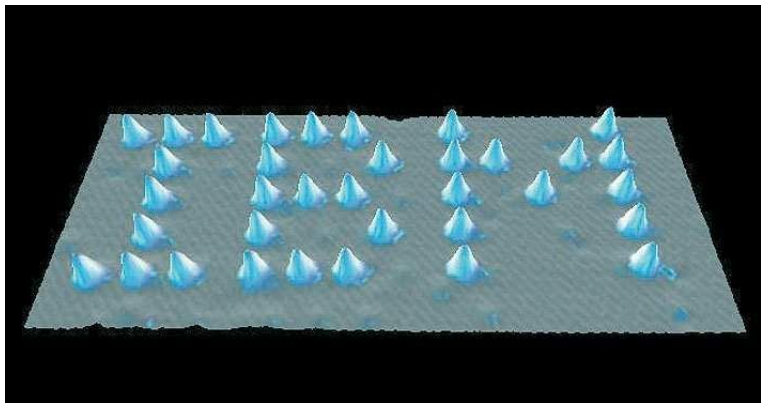
# Modelowanie molekularne - nanotechnologia





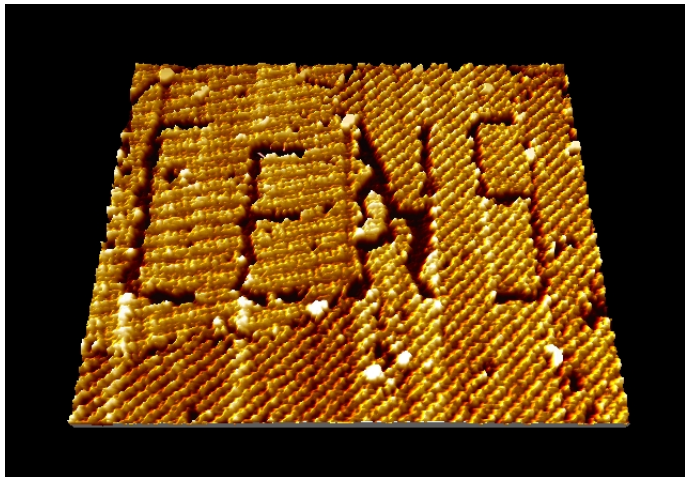
# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

- Atomy Xe na powierzchni *Ni*.



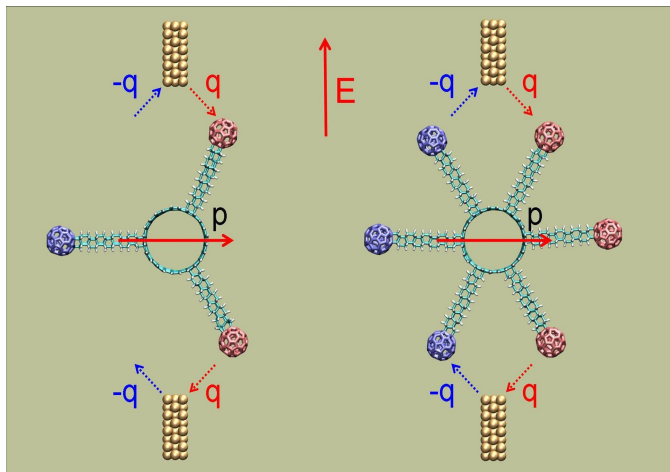
# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

- CeNS - Center for Nanoscience.



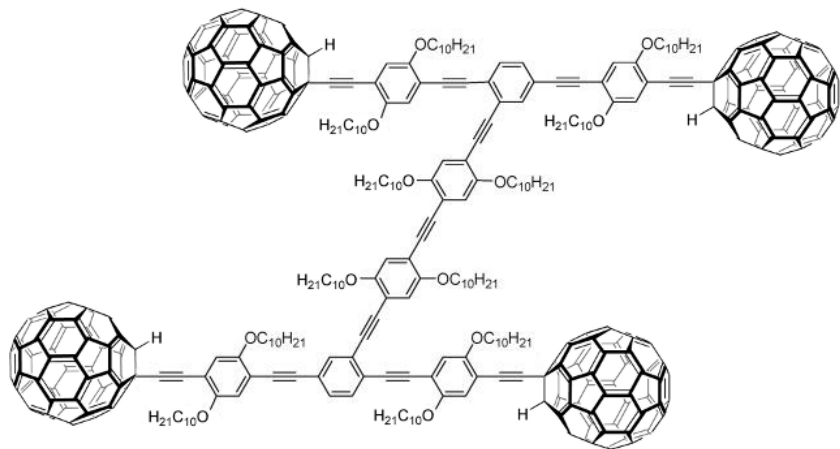
# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

- Silnik molekularny napędzany tunelowaniem elektronów.



# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

- Nanosamochozik.



# Modelowanie molekularne - nanotechnologia

- STM pozwala także obracać pojedyncze wiązania w cząsteczkach - opór cząsteczki może się wtedy zmienić - **molekularny przełącznik**.
- W małych układach **inne zjawiska fizyczne** są ważne niż w dużych.
- Pewne własności fizyczne się zmieniają - zmiana stosunku **powierzchnia/objętość** zmienia własności termiczne, mechaniczne i katalityczne.
- **Przykłady:**
  - Złoto staje się rozpuszczalne.
  - Miedź staje się przezroczysta.
  - Aluminium staje się palne.

# Dynamika molekularna - materiały

- Zjawisko tarcia - zachowanie ostrza niklowego w styku z żelazem:

Tarcie 1.

Tarcie 2.

## Energia potencjalna cząsteczek

**Pole siłowe** - wyrażenie opisujące energię cząsteczki (układu atomów i/lub cząsteczek) jako funkcję położenia jej atomów (jąder atomowych);  $V(\mathbf{R})$ .

$$F(x) = -\frac{V(x + \Delta x) - V(x)}{\Delta x}$$

**Przybliżenie Oppenheimera** - równanie Schrodingera rozdzielamy na zagadnienie ruchu elektronów w polu nieruchomych jąder - w hamiltonianie pomijamy odpychanie się jąder atomowych (teoria struktury elektronowej w chemii kwantowej) i zagadnienie ruchu jąder w potencjale wyznaczonym przez energię elektronową.

$$\Psi \approx \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_k(\mathbf{R})$$

$$H(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad \Rightarrow \quad (T(\mathbf{R}) + E_k(\mathbf{R}))\phi_k = e_k\phi_k(\mathbf{R})$$

# Energia potencjalna cząsteczek

- Najprostsze cząsteczki  $A - B$  np.  $O_2$ .

Dwutlenek węgla - rotacje.

Dwutlenek węgla - wibracje 1.

Dwutlenek węgla - rotacje 2.



# Termodynamika

- **Pierwsze prawo:**  $\Delta U = Q + W$ .
  - $\Delta U = Q$ , gdy  $W = 0$  (**stała objętość**)
  - **Entalpia:**  $H = U + pV$ .
  - $\Delta H = Q$  (**stałe ciśnienie**, praca wykonana nad układem  $W = -p\Delta V$ )
- **Drugie prawo** - istnieje funkcja termodynamiczna  $S$  (**entropia**) taka, że

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T},$$

gdzie  $T$  - temperatura,  $\delta Q$  - ciepło dostarczone do układu w  $T$ .

- równość dla procesów odwracalnych, dla samorzutnych - zmiana dodatnia
- układ termicznie izolowany:  $\Delta S \geq 0$ , także  $\Delta S_{wszechwiat} \geq 0$ .

# Termodynamika - energia swobodna

- **Równowaga termiczna** - w układzie nie może zajść zmiana zwiększająca entropię wszechświata.
- **Energia swobodna** - daje możliwość opisu równowagi bez rozważania otoczenia układu.
- Stała objętość i temperatura - **energia swobodna Helmholtza**:  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S \leq 0$  ( $\Delta U = Q$ ,  $\Delta S \geq Q/T$ ).
- **Wniosek**: Dla układu w stałej objętości i temperaturze energia swobodna Helmholtza maleje, aż do osiągnięcia minimum, wtedy mówimy, że układ jest w równowadze.
- Podobny wniosek - pod stałym ciśnieniem i temperaturą dla **energii swobodnej Gibbsa**  $G = H - TS$ .

# Mechanika statystyczna

**Mechanika statystyczna** - pośredniczy między wielkościami mikroskopowymi a makroskopowymi; nie wszystkie wielkości fizyczne mogą być zmierzone w symulacji (odwrotnie: także wielkości mierzone w symulacji zwykle nie odpowiadają wielkościom mierzonym eksperymentalnie).

**Przykład:** symulacja pozwala mierzyć chwilowe położenia i prędkości atomów jednak doświadczenie nie daje takich informacji ale wielkości uśrednione zarówno w po dużej liczbie atomów (molekuł, cząstek) i zwykle czasie pomiaru.

Należy wiedzieć jakie **średnie** obliczać w symulacji - mechanika statystyczna.

Większość symulacji zakłada, że dynamikę atomów i molekuł opisuje **mechanika klasyczna** - obliczenia są proste i najczęściej przybliżenie to jest usprawiedliwione.

Jednak łatwiej jest **wyprowadzić** podstawowe prawa mechaniki statystycznej w języku mechaniki kwantowej. 

# Mechanika statystyczna

$$H|i\rangle = E_i|i\rangle$$

$\Omega(E, V, N)$  - liczba stanów układu  $N$  cząstek o energii  $E$  w objętości  $V$  (stanów własnych - degeneracja układu wielu cząstek  $\sim 10^{23}$  jest ogromna).

**Podstawowe założenie mechaniki statystycznej** - układ o ustalonych  $(E, V, N)$  można znaleźć z jednakowym prawdopodobieństwem w każdym z  $\Omega(E)$  stanów własnych.

**Zespół statystyczny** - zbiór kopii układu we wszystkich możliwych stanach.

# Mechanika statystyczna

- Układ o energii  $E$  składający się z 2 podukładów słabo oddziałujących:  $E = E_1 + E_2$ .
- Energię  $E$  można podzielić na wiele sposobów - dla danego  $E_1$  liczba zdegenerowanych stanów:  $\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E_2)$ .
- Dogodna jest addytywna miara degeneracji:  
 $\ln \Omega(E_1, E - E_1) = \ln \Omega(E_1) + \ln \Omega(E - E_1)$ .
- Najbardziej prawdopodobna wartość  $E_1$  maksymalizuje  $\ln \Omega(E_1, E - E_1)$  [dla  $E_1$  dostępne jest najwięcej stanów, więc ta energia jest najbardziej prawdopodobna]:

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = 0.$$

- Wprowadzając oznaczenie

$$\beta(E, V, N) = \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{N, V} \Rightarrow \beta(E_1, V_1, N_1) = \beta(E_2, V_2, N_2).$$

# Mechanika statystyczna

- Jeżeli całą energię umieścimy w układzie 1 następuje transfer do układu 2 aż do spełnienia powyższego warunku lub równoważnie aż  $\ln \Omega$  ma wartość maksymalną - **równowaga termodynamiczna**.
- $\ln \Omega$  - związany jest z entropia (dzięki 2 zasadzie - obie wielkości są maksymalne w stanie równowagi). Z powodów historycznych nie jest to równość:

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E), \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$$

- Równowaga to  $\beta_1 = \beta_2$  - mówimy, że **temperatura** obu układów jest taka sama  $\Rightarrow \beta$  musi być związane z temperaturą.
- Z definicji termodynamicznej mamy

$$1/T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \Rightarrow \beta = 1/(k_B T) = \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{N,V}$$

# Mechanika statystyczna

Prawdopodobieństwo dowolnego stanu o energii  $E$  wynosi:

$P = 1/\Omega(NVE)$  (tzw. zespół **mikrokanoniczny** - **NVE**).

- Jeżeli układ ( $A$ ) jest w równowadze termodynamicznej z rezerwuarem ( $B$ ) o temperaturze  $T$ :  $E = E_B + E_A$ .
- Układ  $A$  jest w stanie kwantowym  $i$  o energii  $E_i$  - wtedy rezerwuwar ma energię  $E_B = E - E_i$  i jego degeneracja wyznacza prawdopodobieństwo  $P_i$  znalezienia układu  $A$  w stanie  $i$ :

$$P_i = \frac{\Omega_B(E - E_i)}{\sum_j \Omega_B(E - E_j)}$$

# Mechanika statystyczna

Rozwijając wokół  $E_i = 0$ :

$$\ln \Omega_B(E - E_i) \approx \ln \Omega_B(E) - E_i \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E}$$

Uwzględniając:  $1/k_B T = \partial \ln \Omega / \partial E$

$$\ln \Omega_B(E - E_i) \approx \ln \Omega_B(E) - E_i/k_B T$$

$$\Omega_B(E - E_i) \approx \Omega_B(E) \exp(-E_i/k_B T)$$

Wstawiając uzyskane wyrażenie do prawdopodobieństwa w zespole mikrokanonicznym uzyskujemy prawdopodobieństwo w stałej temperaturze tzn. w zespole kanonicznym.



# Mechanika statystyczna

**Rozkład Boltzmann** (zespół kanoniczny - NVT):

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)}$$

**Energia średnia** (wartość oczekiwana energii):

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial (1/k_B T)} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/k_B T)},$$

$Q$  - funkcja podziału.

**Energia swobodna Helmholtza:**

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left( \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \right).$$

Wyprowadzenie:

$$U = F - T(\partial F/\partial T)_V = \partial(F/T)/\partial(1/T) = \partial(\beta F)/\partial\beta;$$

$$U = \langle E \rangle = -\partial \ln Q / \partial \beta$$

# Mechanika statystyczna

Wartość średnia (oczekiwana) wielkości  $\mathbf{A}$  układu w równowadze termodynamicznej (thermal average):

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \langle i|A|i \rangle}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)},$$

równania tego nie można użyć, gdyż trzeba by wyznaczyć wszystkie stany wielocząstkowego układu kwantowego.

Jednak korzystając z relacji  $\exp(-E_i/k_B T) = \langle i| \exp(-\mathcal{H}/k_B T) |i \rangle$ ,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \langle i| \exp(-\mathcal{H}/k_B T) A |i \rangle}{\sum_j \langle j| \exp(-\mathcal{H}/k_B T) |j \rangle} = \frac{\text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}/k_B T) A]}{\text{Tr} \exp(-\mathcal{H}/k_B T)}.$$

# Mechanika statystyczna

$$\exp(-\beta\mathcal{K}) \exp(-\beta\mathcal{U}) = \exp\{(-\beta[\mathcal{K} + \mathcal{U} + \mathcal{O}([\mathcal{K}, \mathcal{U})])\},$$

$[\mathcal{K}, \mathcal{O}] \sim \hbar$ , więc w granicy  $\hbar \rightarrow 0$ :

$$\text{Tr} \exp(-\beta\mathcal{H}) \approx \text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{K}) \exp(-\beta\mathcal{U})].$$

Jeżeli  $|k\rangle$  i  $|r\rangle$  są odpowiednio wektorami własnymi operatora pędu i położenia:

$$\text{Tr} \exp(-\beta\mathcal{H}) = \sum_{r,k} \langle r | \exp(-\beta\mathcal{U}) | r \rangle \langle r | k \rangle \langle k | \exp(-\beta\mathcal{K}) | k \rangle \langle k | r \rangle.$$

## Mechanika statystyczna

$$\langle r | \exp(-\beta \mathcal{U}) | r \rangle = \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)],$$

$$\langle k | \exp(-\beta \mathcal{K}) | k \rangle = \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / (2m_i) \right], \quad p_i = \hbar k_i,$$

$$\langle r | k \rangle \langle k | r \rangle = 1/V^N,$$

zastępując sumę całkowaniem:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) &\approx \frac{1}{h^{dN} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_i p_i^2 / (2m_i) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \right] \right\} \\ &\equiv Q_{\text{classical}}, \end{aligned}$$

$h^{dN}$  - objętość w przestrzeni fazowej,  $1/N!$  - dla uwzględnienia nierozróżnialności identycznych cząstek.

# Mechanika statystyczna

Analogicznie  $Tr \exp(-\beta\mathcal{H})A$ :

$$Tr \exp(-\beta\mathcal{H}) = \sum_{r,k} \langle r | \exp(-\beta\mathcal{U}) | r \rangle \langle r | A | r \rangle \langle r | k \rangle \langle k | \exp(-\beta\mathcal{K}) | k \rangle \langle k | r \rangle.$$

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\{-\beta[\sum_i p_i^2/(2m_i) + \mathcal{U}(r^N)]\} A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\{-\beta[\sum_i p_i^2/(2m_i) + \mathcal{U}(r^N)]\}}$$

# Ergodyczność

**Średnia po zespole statystycznym** - średnia po wszystkich możliwych stanach kwantowych; zwykle tak nie myśli się o wartościach średnich ale oblicza się średnie z serii pomiarów w pewnym **przedziale czasowym**.

Jeżeli mierzymy pewną wielkość  $x(r)$  (np.  $\rho_i(r)$ ), to zakładając że dla wystarczająco długiego czasu symulacji średnia po czasie nie zależy od warunków początkowych (**uwaga!** to nie zawsze jest prawda) to **średnia po czasie** dana jest wzorem:

$$\overline{x(r)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t x(r; t') dt'.$$

## Ergodyczność

$$\begin{aligned}
 \overline{x(r)} &= \frac{\sum_{\text{warunki początkowe}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t x(r; t') dt'}{\text{warunki początkowe}} = \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{\sum_{\text{warunki początkowe}} x(r; t')}{\text{warunki początkowe}} dt' \\
 &\rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{\int_E x(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t') d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\Omega(N, V, E)} dt' \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \langle x(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t') \rangle_{NVE} dt'.
 \end{aligned}$$

# Ergodyczność

Uśrednianie po czasie można opuścić, ponieważ średnia po zespole statystycznym (NVE) nie zależy od czasu; uśrednianie po warunkach początkowych jest równoważne uśrednianiu po współrzędnych przestrzennych wyewoluowanych w czasie; zatem:

$$\overline{x(r)} = \langle x(r) \rangle_{NVE}.$$

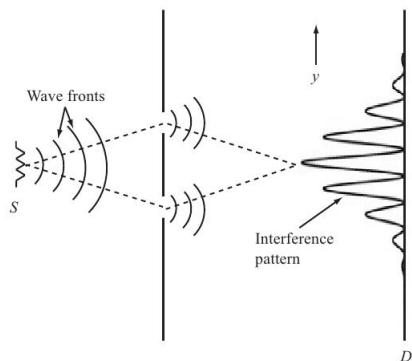
Powyższe równanie nazywamy "**hipotezą ergodyczną**"; nie jest spełniona np. w układach metastabilnych (szkła) czy prawie harmoniczne ciała stałe.

L = podejście MD; P = podejście MC



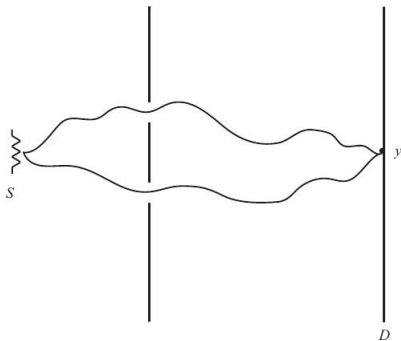
# Mechanika kwantowa

- Sformułowanie w języku całek po trajektoriach (Feynman) - PIMC & PIMD.
- Ilustracją tego podejścia jest eksperyment z dwoma szczelinami.



# Mechanika kwantowa

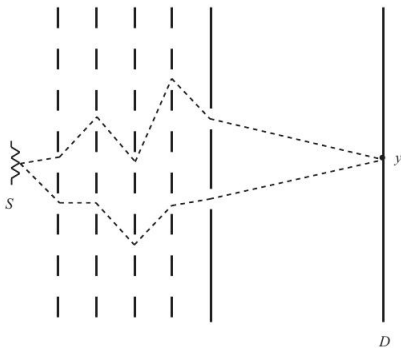
Jest wiele możliwych ścieżek np.



Całkowite prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym punkcie to:  $P(y) = \left| \sum_{paths} A_{path}(y) \right|^2$ .

# Mechanika kwantowa

Poniższa modyfikacja daje w granicy sumę wszystkich ścieżek - granica jest pustą przestrzenią, w której powinno być nieskończenie wiele ścieżek:



# Pola siłowe, powierzchnie energii potencjalnej

**Powierzchnia energii potencjalnej** (PES - potential energy surface) - energia molekuly jako funkcję położenia jej jąder (opis jednego układu).

**Pole siłowe** (force field) - wyrażenie opisujące energię molekuly jako funkcję położenia jej jąder; jest to pole skalarne  $V(\mathbf{R})$  (szerszy zakres np. cząsteczki organiczne).

$\mathbf{F} = -\nabla V$  - stąd nazwa;  $\dim(\mathbf{R}) = 3N$

W połowie XXw. ustalono podstawowe zależności geometryczne w molekułach  $\Rightarrow$  wyjaśnianie budowy skomplikowanych molekuł i przewidywanie geometrii nowych.

## Pola siłowe, powierzchnie energii potencjalnej

- Podstawowe założenie - **przybliżenie Borna-Oppenheimera**.
- Dla PES wymagana **dokładność** to  $1 \text{ kcal/mol} = 1.59 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$
- PES zależy od **3N – 6** współrzędnych (3N-translacje-rotacje).
- Liczba potrzebnych punktów PES rośnie **wykładniczo** z wielkością układu, następnie punkty przybliża się funkcjami analitycznymi.
  - wzór analityczny = wszystkie punkty + możliwość różniczkowania (siły)

Pole siłowe metodami **chemii kwantowej** - należy rozwiązać równanie Schrödingera dla każdego położenia jąder  $\mathbf{R}_i$  znajdując  $V(\mathbf{R}) = \{V(\mathbf{R}_i)\}$ .

**Przykład:** Jeżeli  $N = 100$ , dla każdego wymiaru 100 punktów (wartości potencjału), założmy że obliczenie każdego punktu trwa 1 minutę, to czas obliczenia pola siłowego wynosi:

$$100^{3N-6} 1 \text{ min} = 100^{3 \cdot 100} 1 \text{ min} = 10^{600} \text{ min.}$$

# PES - punkty krytyczne

- **Punkt krytyczny** - punkt dla którego gradient potencjału  $\nabla V$  jest równy zero.

$$G_i = \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

- $F_i(x_i) = -G_i(x_i)$  - w punktach krytycznych na atomy **nie działają żadne siły**.
- Punkty krytyczne klasyfikuje się na podstawie **hesjanu**

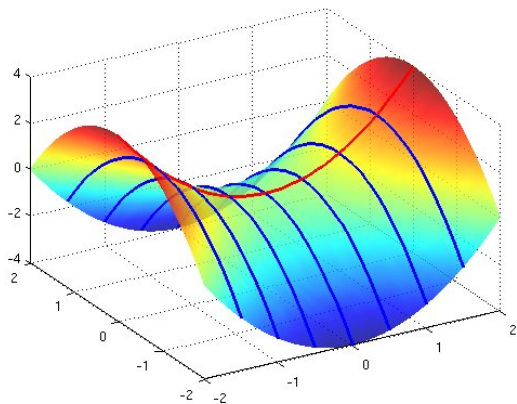
$$H_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

- 3 rodzaje punktów krytycznych: minima, maksima i punkty siodłowe.

# PES - punkty krytyczne

- Diagonalizacja hesjanu - na przekątnej wartości własne.
  - 6 wartości jest równych zero - rotacje i translacje całego układu (pozostaje  $3N - 6$  niezerowych wartości)
  - **minimum** - wszystkie wartości są dodatnie  $\lambda_k = \omega^2 > 0$  ( $\omega$  - częstość drgań normalnych) - najbardziej prawdopodobna konformacja molekuly
  - **maksimum** - wszystkie wartości są ujemne (nie musi istnieć)
  - **punkt siodłowy  $n$ -tego rzędu** ( $n = 1, 2, \dots, 3N - 7$ ) -  $n$  wartości ujemnych (odpowiednie omega - **urojone**)
- Diagonalizacja - **obrót** osi współrzędnych np.
  - minimum w kształcie elipsoidalnego zagłębienia - osie nowego układu pokrywają się z osiami elipsy
  - punkt siodłowy pierwszego rzędu na 2 wymiarowej powierzchni (siodło) - jedna z nowych współrzędnych skierowana wzdłuż konia, druga w poprzek

# PES - punkty krytyczne





# PES - punkty krytyczne

- Metody **spektroskopowe**  $\Rightarrow$  częstotliwości drgań i **stałe siłowe** (związane z **krzywizną** hiperpowierzchni  $V$ ).
- Spektroskopia femtosekundowa (Ahmed Zewail - nagroda Nobla 1999) - jedyne źródło informacji o punktach siodłowych pierwszego rzędu (TS).
- **Między dwoma minimami** jest zawsze co najmniej jeden **punkt siodłowy pierwszego rzędu** (przełęcz) i odpowiada on najwyższej energii na ścieżce minimum energii między dwoma minimami (MEP - minimal energy path).
  - punkty siodłowe wyższych rzędów odpowiadają wyższej energii
- **Wyznaczanie MEP** - w punkcie siodłowym diagonalizujemy hesjan i kierujemy się wzdłuż wektora własnego  $\vec{L}$  odpowiadającego jedynej ujemnej wartości własnej zgodnie ze wskazaniem wektora  $-\Delta V$  aż do jego wyzerowania (minimum).
  - drugie minimum znajdujemy idąc w kierunku  $-\vec{L}$

# PES - szukanie punktów krytycznych

- Minimum i maksimum - metoda gradientowa - założenia  $f \in C^1$  i jest wypukła.
  - ① wybór wektora startowego  $\mathbf{x}_0 \in D$
  - ② obliczenie kierunku poszukiwań  $-\nabla f(\mathbf{x}_k)$
  - ③  $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - \alpha_k \nabla f(\mathbf{x}_k)$  (często  $\alpha_k = \alpha = const.$ )
  - ④ Sprawdzanie kryterium stopu - jeżeli spełnione to STOP  
( $\|\nabla f(\mathbf{x}_k)\| \leq \varepsilon$  lub  $\|\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k\| \leq \varepsilon$ )
  - ⑤ jeżeli  $f(\mathbf{x}_{k+1}) \geq f(\mathbf{x}_k)$  zmniejszamy  $\alpha_k$  i powtarzamy punkt 3 dla  $k$
  - ⑥ Powtarzamy punkt 3 dla następnego kroku tzn.  $k + 1$
- Punkt siodłowy - minimalizujemy energię wg. jednego kierunku a maksymalizujemy wg. drugiego.

# PES - drgania normalne

- Jakie **ruchy** wykonują jądra w **minimum** PES?
- Niewielka amplituda - drgania można przyjąć za harmoniczne.
- **Drgania normalne** - drgania harmoniczne atomów wokół położenia równowagi o tej samej fazie dla każdego atomu (tzn. wychylenia maksymalne w tym samym czasie).
- Jest  $3N - 6$  niezależnych drgań normalnych - z ich nałożenia wynika cały ruch drgający molekuly.
- Rozważmy jedno minimum  $V(\mathbf{R}_0)$ ,  
 $\mathbf{R} = [X_1, X_2, X_3, \dots, X_{3N-2}, X_{3N-1}, X_{3N}]$  i rozwińmy PES w szereg Taylora

$$V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{x}) = V(\mathbf{R}_0) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots,$$

gdzie  $\mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$  ( $x_i = X_i - X_{i,0}$ ,  $i = 1, \dots, 3N$ ) - wychylenie z położenia równowagi  $\mathbf{R}_0$ .

## PES - drgania normalne

- $\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{\partial V}{\partial X_i}$ ; w  $\mathbf{R}_0$  **pierwsze pochodne znikają** a **harmoniczność** oznacza zaniedbanie członów wyższych rzędów niż 2:

$$V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{x}) = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j$$

- Definiując macierz **stałych siłowych**  $(V'')_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$ :

$$V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{x}) = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{V}'' \mathbf{x}$$

- **Geometrycznie harmoniczność** - zastąpienie funkcji  $V$   $3N$ -wymiarową **paraboloidą** w punkcie  $\mathbf{R}_0$ .
- Drgania normalne wyznacza się przez **obrót** układu współrzędnych tak, aby osie pokryły się z osiami głównymi paraboloidy.

# PES - drgania normalne

- Aby opisać ruch zapisujemy macierzowo równania Newtona

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{x}} = -\mathbf{V}''\mathbf{x},$$

gdzie  $\mathbf{M}$  - diagonalna macierz mas atomowych oraz składowa siły wzdłuż osi  $k$  to

$$-\frac{\partial V}{\partial x_k} = -(\mathbf{V}''\mathbf{x})_k \quad (F = -kx = -V''x).$$

- Równanie upraszczamy korzystając z równości

$$\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{M}^{1/2} = \mathbf{M}.$$

$$\mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{M}^{1/2}\ddot{\mathbf{x}} = -\mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{V}''\mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{x}$$

$$\ddot{\mathbf{y}} = -\mathbf{A}\mathbf{y} (*),$$

gdzie  $\mathbf{y} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{x}$  i  $\mathbf{A} = \mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{V}''\mathbf{M}^{-1/2}$ .

## PES - drgania normalne

- Rozwiązanie równania (\*):  $\mathbf{y} = \mathbf{c}_1 e^{i\omega t} + \mathbf{c}_2 e^{-i\omega t}$ ,  $\omega = 2\pi\nu$  - częstość kołowa drgań,  $\mathbf{c} \in \mathbb{C}^{3N}$ .
- Współczynniki zależą od warunków początkowych i macierzy  $\mathbf{A}$ .
  - zakładając dla  $t = 0$  wychylenie  $\mathbf{y} = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{c}_1 = -\mathbf{c}_2 \Rightarrow$
  - $\mathbf{y} = \mathbf{L} \sin(\omega t)$
- Wstawiając  $\mathbf{y}$  do (\*) otrzymujemy **równanie własne**  $(\mathbf{A} - \omega^2 \mathbf{1})\mathbf{L} = \mathbf{0}$ .
- Rozwiązując dostajemy **3N wartości własnych i odpowiadających im oscylatorów** - częstości ogólnie nie muszą być takie same

$$(\mathbf{A} - \omega_k^2 \mathbf{1})\mathbf{L}_k = \mathbf{0}, \quad k = 1, \dots, 3N.$$

- Równanie to rozwiązujemy **diagonalizując** macierz  $\mathbf{A}$  (= **obracając** odpowiednio układ współrzędnych)

# PES - drgania normalne

- **6** ze znalezionych częstości (5 w przypadku molekuly liniowej) jest równe zero  $\Leftrightarrow$  translacje i rotacje molekuly nie zmieniają energii więc stała siłowa jest równa zero.
- W przypadku 2 wymiarowym po diagonalizacji otrzymujemy

$$V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{x}) = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}k_1(x'_1)^2 + \frac{1}{2}k_2(x'_2)^2.$$

- $k_1, k_2 > 0$  - minimum
- $k_1, k_2 < 0$  - maksimum
- $k_1 \cdot k_2 < 0$  - punkt siodłowy

# PES - drgania normalne

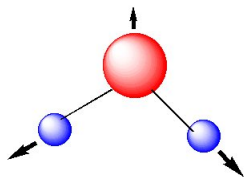
- Do minimum potencjału  $V(\mathbf{R}_0)$  należy dodać **energie kinetyczną** aby uzyskać energię układu.
- Gdy wszystkie oscylatory normalne znajdują się w stanach podstawowych należy dodać **energie drgań zerowych**

$$E = V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_j h\nu_j$$

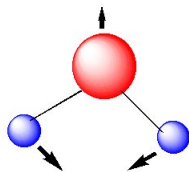
- Wzór zakłada harmoniczną oscylacji - rzeczywiste częstości drgań cząsteczek są kilka procent niższe.



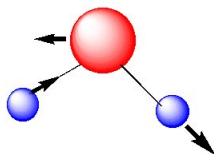
## PES - drgania normalne



Symmetric Stretch  
 $3657\text{ cm}^{-1}$



Bend  $1595\text{ cm}^{-1}$



Asymmetric Stretch  
 $3756\text{ cm}^{-1}$

# Pola siłowe

- **Wiązania** - każde wiązanie ma długość  $r_0$  dla której jego wkład do energii będzie najmniejszy, w pobliżu minimum można przyjąć  $\frac{1}{2}k_{XY}(r - r_0)^2$  - wyrażeniu temu przypisuje się uniwersalną wagność dla wiązań  $X - Y$  danego typu niezależnie od otoczenia tego wiązania (tj. to samo  $r_0$  i  $k_{XY}$ ).
- Poprawki anharmoniczne - można uwzględnić zmniejszającą się siłę potrzebną do rozciągania wiązania.

## Pola siłowe

- **Kąty** - mając dane optymalne długości  $A - B$  i  $B - C$  i zmieniając kąt  $A - B - C$  zmieniamy też odległość  $AC$  - atomy te nie są związane wiązaniem chemicznym, więc zmiana energii będzie mniejsza niż w przypadku zmiany długości wiązania.

Istnieją optymalne kąty między danymi wiązaniami - odchylenia od nich także uwzględniamy członem harmonicznym:  $\frac{1}{2} k_{XYZ} (\alpha - \alpha_0)^2$

**Przykład:**  $k_{C-C-C} = 0.0099 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{stopien}}$  podczas gdy  $k_{C-C} = 317 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{Å}}$ .

## Pola siłowe

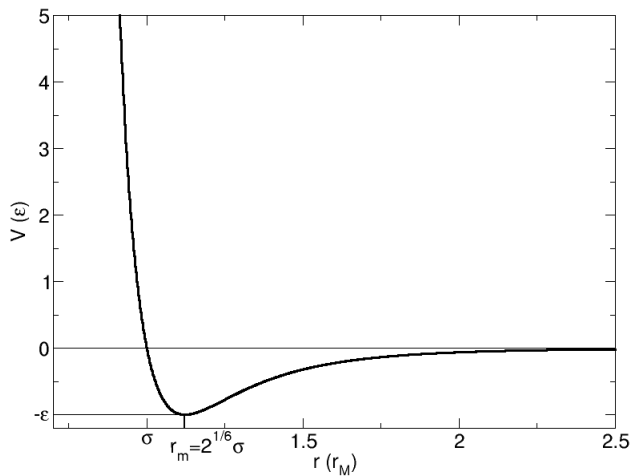
- **Oddziaływania van der Waalsa** - atomy oddalone od siebie bardziej niż 2 wiązania także oddziałują.

**Promień van der Waalsa** - jeżeli  $r_F$  = odległość równowagi przy zbliżaniu do siebie dwóch atomów  $F$  i analogicznie  $r_{Cl}$ , to gdy zbliżamy do siebie  $H - F$  i  $Cl - H$ , to odległość równowagowa  $\approx r_F + r_{Cl}$ .

Atomy zwykle nie zbliżają się na odległość większą niż suma ich promieni van der Waalsa (energia gwałtownie rośnie) a odalone będą się przyciągać proporcjonalnie do  $r^{-6} \Rightarrow$  jeżeli w odległości równowagowej energia wynosi  $-\varepsilon$ , to oddziaływanie opisuje **wzór Lennarda-Jonesa** (LJ 12-6):

$$V_{LJ}(X, Y) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right].$$

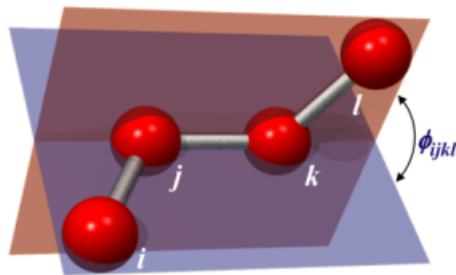
## Pola siłowe



## Pola siłowe

- **Oddziaływania elektrostatyczne** -  $q_1q_2/r$ .
- **Kąty torsyjne** - w przypadku związanych atomów  $X - Y - Z - W$  rotacja  $Y - Z$  o kąt  $\omega$  wprowadza dodatkową energię  $A_{XYZW}(1 - \cos n\omega)$ , gdzie  $n$  - krotność wystąpienia bariery przy pełnym obrocie np. etan  $n=3$  (vs. etylen,  $n=2$ ).
- **Człony mieszane (sprzegające)** np. wiązanie - kąt (stała siłowa zmiany kąta powinna zależeć od aktualnych długości wiązań).
- **Człony uwzględniające przenikalność dielektryczną ośrodka** - gdy uwzględniamy ośrodek bez jego struktury molekularnej, np. polaryzacja ośrodka przez molekułę.
- **Inne** np. **wiązania wodorowe**, **polaryzowalność** (na ładunek atomu wpływają oddziaływania z innymi atomami).

# Pola siłowe



# Pola siłowe

$$\begin{aligned}
 V = & \sum_{X-Y} \frac{1}{2} k_{XY} (r - r_0)^2 + \sum_{X-Y-Z} \frac{1}{2} k_{XYZ} (\alpha - \alpha_0)^2 + \sum_{XY} V_{LJ}(X, Y) + \\
 & + \sum_{XY} \frac{q_1 q_2}{r} + \sum_{tors} A_{XYZW} (1 - \cos n\omega)
 \end{aligned}$$

**Dodatkowa zaleta** - pole siłowe daje funkcję  $V(\mathbf{R})$  w postaci wzoru dla dowolnego  $\mathbf{R}$ .

Zwykle dla tego samego zagadnienia jest **wiele pól siłowych** - często rezultaty bardzo podobne ale nie zawsze (nawet z tej samej geometrii początkowej).

Parametrów z jednego pola siłowego nie powinno się używać w innym, gdyż są one **optymalizowane** dla danej postaci funkcyjnej, która w innym polu może być inna.



# Pola siłowe

**Funkcje i parametry** w polach siłowych mogą pochodzić z eksperymentów (spektroskopia, rtg, entalpia parowania) lub obliczeń kwantowomechanicznych.

**Pola siłowe zjednoczonego atomu** (united-atom FF) - parametry nie są dane dla każdego atomu ale grupy typu  $CH_3$  traktuje się jako pojedyncze centrum oddziaływania.

**Gruboziarniste pola siłowe** (coarse-grained FF) - nawet większe części molekuly traktują jako pojedynczy punkt np. w symulacji białek.

## Problemy z polami siłowymi

- Siły van der Waalsa są silnie zależne od środowiska (wpływ rozpuszczalnika) - **McLachlan** (1963) - przyciąganie w rozpuszczalniku jest słabsze i zakłada że różne atomy przyciągają się słabiej niż identyczne; teoria ta dopuszcza oddziaływania czysto odpychające jak w ciekłym helu. Klasyczne pola siłowe opierają się na **regułach kombinatorycznych** (combinatorial rules) - energia oddziaływania różnych atomów jest średnią energii oddziaływań takich samych atomów np.  

$$E(C...N) = [E(C...C) + E(N...N)]/2.$$
- **Struktura białek** - uczestnicy CASP (Critical Assesment of Techniques for Protein Structure Prediction) nie próbują uniknąć tego, że minimalizacja energii lub MD prowadzi do struktury różnej od wyznaczonej doświadczalnie - zamiast tego rozwinięto inne wielkości do oceny przebiegu symulacji.

## Popularne pola siłowe

- **MM2** - stworzone do analizy konformacyjnej małych związków organicznych; posiada duży zbiór parametrów, który jest ciągle ulepszany i dostosowywany do różnych klas związków organicznych (MM3, MM4).
- **CFF** - stworzone do ujednoczenia obliczeń energii, struktury i wibracji cząsteczek i kryształów molekularnych; program CFF posłużył do rozwinięcia wielu innych.
- **ECEPP** - do modelowania peptydów i protein; dla uproszczenia używa ustalonych geometrii aminokwasów, więc zmiennymi są tylko kąty torsyjne.

## Popularne pola siłowe

- **AMBER, CHARMM, GROMOS** - rozwinięte do MD makromolekuł, ale są powszechnie używane do minimalizacji energii - współrzędne wszystkich atomów są zmiennymi.
- **EVB** (Empirical Valence Bond) - reaktywne pole siłowe (reactive force field) - prawdopodobnie najlepsze do modelowania reakcji chemicznych w różnych środowiskach; pozwala obliczać energie swobodne aktywacji.

# Modele wody

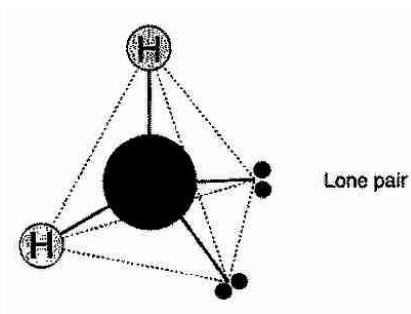
**Model wody** - pole siłowe dla wody; ważne ze względu na specjalne własności wody i jej ważność jako rozpuszczalnika. Klasyfikujemy je ze względu na liczbę centrów definiujących model, sztywność - giętkość, efekty polaryzacyjne.

Najprostsze modele są sztywne np. TIP3P.

$$E_{ab} = \sum_i^{na} \sum_j^{na} \frac{kq_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{B}{r_{OO}^6},$$

$k=332.1 \text{ \AA kcal/mol}$ ,  $q$  - ładunki cząstkowe, które mogą być rozmieszczone na atomach lub innych centrach (wolne pary elektronów).

# Modele wody



# Modele wody

**TIP3P (model 3-centrowy)** :  $r_{OH}$ ,  $\angle(HOH)$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $q(O) < 0$ ,  
 $q(H) > 0$ .

**TIP5P (model 5-centrowy)** :  $r_{OH}$ ,  $\angle(HOH)$ ,  $r(OL)$ ,  $\angle(LOL)$ ,  $A$ ,  
 $B$ ,  $q(L)$ ,  $q(H)$ .

TIP5P przewiduje takie własności jak geometria dimeru wody, radialny rozkład dyfrakcji neutronów, temperaturę maksymalnej gęstości wody.

# Modele wody

**Model SPC/E** - zawiera poprawkę polaryzacyjną

$$E_{pol} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\mu - \mu^0)^2}{\alpha_i} = 1.25 \text{ kcal/mol},$$

$\mu$  - moment dipolowy spolaryzowanej cząsteczki  $H_2O$ ,  $\mu^0$  - moment dipolowy cząsteczki izolowanej,  $\alpha_i$  - izotropowa stała polaryzowalności.

**Modele gruboziarniste** - jedno- lub dwucentrowe.

**Czas obliczeń** - proporcjonalny do ilości oddziaływań w modelu np. dla 3-centrowego modelu jest 9 odległości dla każdej pary molekuł wody a dla 5-punktowego  $4 \times 4_{qq} + 1_{OO} = 17$ .

**Modele sztywne** - wymagają dodatkowego kosztu na utrzymanie założonej struktury (istnieją odpowiednie algorytmy) ale za to można często zwiększyć **krok czasowy** (time step).



## UFF - Dokładniejsze omówienie wybranego pola siłowego

**UFF** (Universal Force Field) - zaprojektowane do opisu wszystkich atomów, więc obejmuje i związki nieorganiczne. Parametry bazują na trzech zmiennych: rodzaju atomu, hybrydyzacji i wiązaniach.

- **Typ atomu** - 126 typów opisanych symbolem pierwiastka, geometrią/hybrydyzacją i jednym dodatkowym parametrem; 1 = linia, 2 = trójkąt, R = aromatyczny, 3 = tetraedr, 4 = kwadrat, 5 = bipyramida trygonalna, 6 = oktaedr; np.  $N\_3$ ,  $Rh6$ ; dodatkowy parametr -  $P\_3\_q$  fosfor tworzący wiązanie koordynacyjne np.  $(Ph_3P)_2PtCl_2$ .

- Postać funkcyjna

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdW} + E_{el}$$

- $E_R$  - wiązania; oscylatory harmoniczne lub Morse'a;

długość wiązania składa się z promieni atomów tworzących wiązanie (promienie brane są z ustalonych związków np.  $C_R$  z benzenu), poprawki rzędu wiązania

$r_{BO} = -0.1332(r_I + r_J) \ln(n)$  i poprawki elektroujemności

$r_{EN} = r_I r_J (\sqrt{\chi_I} + \sqrt{\chi_J})^2 / (\chi_I r_I + \chi_J r_J)$ ;

stałe siłowe  $E_R = E_0 - Fr_{IJ} - G \frac{Z_I^* Z_J^*}{r_{IJ}} \Rightarrow k_{IJ} = \left( \frac{\partial^2 E_R}{\partial R^2} \right)_0 =$

$664.12 \frac{Z_I^* Z_J^*}{r_{IJ}^3}$  [kcal/(mol · Å<sup>2</sup>)],  $Z^*$  - efektywne ładunki (w

jednostkach atomowych) dopasowane do pewnego zbioru danych.

- $E_\theta$  - kąty między wiązaniami.

Dla kątów (ogólnie) - rozwinięcie Fouriera

$$E_\gamma = K \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\gamma)$$

$$E_\theta = K_{IJK} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\theta),$$

$C_n$  - spełniają warunki brzegowe np. aby funkcja miała minimum przy danym  $\theta_0$ .

$$E_\theta = E_0 - F\theta - \beta \frac{Z_I^* Z_K^*}{r_{IK}} \Rightarrow K_{IJK} = \left( \frac{\partial^2 E_R}{\partial R^2} \right)_0$$

- $E_\phi$  - kąty torsyjne.

$$E_\phi = K_{IJKL} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\phi_{IJKL}),$$

$K_{IJKL}$ ,  $C_n$  - określone są przez barierę rotacji  $V_\phi$ ,  
periodyczność potencjału i kąt równowagowy.

- $E_\omega$  - człony inwersyjne

Dla atomu  $I$  związanego z trzema innymi atomami  $J, K, L$   
używa się jedno- lub dwuczłonowego rozwinięcia Fouriera:

$$E_\omega = K_{IJKL}(C_0 + C_1 \cos \omega_{IJKL} + C_2 \cos 2\omega_{IJKL}) \text{ [kcal/mol]},$$

$\omega_{IJKL} = \angle(\text{oś } IL, \text{ płaszczyzna } IJK)$ ; brane są pod uwagę  
wszystkie osie ( $IL, IJ, IK$ ).

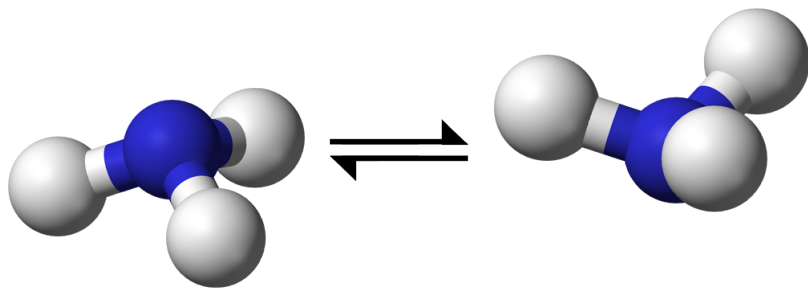
## UFF

$\cos 2\omega$  :  $min = 90^\circ$ ,  $max = 0^\circ$  ( $PH_3$ )

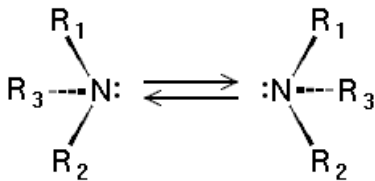
$\cos \omega$  :  $min = 0^\circ$ ,  $max = 180^\circ$  (etylen)

Kombinacja liniowa powyższych przypadków pozwala opisać przypadki pośrednie.

# Inwersja



# Inwersja



- **$E_{vdW}$**  - oddziaływania van der Waalsa

LJ 6-12:

$$E_{vdW} = D_{IJ} \left[ \left( \frac{x_{IJ}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{x_{IJ}}{r} \right)^6 \right],$$

$D_{IJ}$  [kcal/mol],  $x_{IJ}$  [Å] - otrzymywane z reguł kombinatorycznych ( $x_{IJ}$  - średnia arytmetyczna, dla kryształów - geometryczna;  $D_{IJ}$  - geometryczna).

- **$E_{el}$**  - oddziaływania elektrostatyczne
- Nie ma oddziaływań van der Waalsa i elektrostatycznych 1, 2 i 1.3.
- **Dokładność** - błąd poniżej 0.1Å i 5 – 10°.



# $NH_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + H_2$ PES

- 2 etapy konstrukcji PES:
  - wybór postaci funkcyjnej modów rozciągających (stretch) i zginających (bend)
  - kalibracja do danych doświadczalnych i/lub ab initio
- W tym wypadku (Corchado, Espinosa-Garcia, 1997) - dla reagentów i produktów wykorzystano dane eksperymentalne a dla punktu siodłowego dane ab initio.
- $NH_3 + H_b \rightleftharpoons NH_2 + HH_b$
- $V = V_{stret} + V_{harm} + V_{umb}$
- Czynniki rozciągający

$$V_{stret} = \sum_{i=1}^3 V_3(R_{NH_i}, R_{NH_b}, R_{H_iH_b}),$$

$V_3$  - funkcja Londona-Eyringa-Polany'ego (LEP)

# $NH_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + H_2$ PES

- Harmoniczny czynnik zginający

$$V_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 K^0 K_i K_j (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2,$$

stałe siłowe  $K_i = A_1 \exp[-A_2(R_{NH_i} - R^0)^2]$ .

- Kąty odniesienia  $\theta_{ij}^0$  dane odpowiednią funkcją pozwalającą na relaksację w czasie reakcji.
- Powyższe potencjały rozciągające i zginające dają prawidłową ilość częstości w punktach krytycznych i wzdłuż ścieżki reakcji:
  - reagenty  $6 = 3 * 4 - 6$
  - produkty  $4 = 1 + 3 * 3 - 6$
  - punkt siodłowy  $9 = 3 * 5 - 6$
- Długości i kąty w geometriach równowagowych (indeks  $^0$ ) - znane.
- Okazuje się, że mod parasolkowy amoniaku (umbrella) jest przeszacowany - koryguje to potencjał  $V_{umb}$ .



- Kalibracja - wcześniejsze prace nad reakcjami tego typu wskazują, że wystarczy skalibrować punkty krytyczne.
  - najpierw reagenty i produkty (energie, częstości)
  - punkt siodłowy (wysokość bariery, geometria, częstości)
- Kalibrowano 31 parametrów.
  - TS - obliczenia ab initio geometrii, częstości i energii.

# Dynamika molekularna - idea

- Własności **równowagowe** i **transportu** (np. przewodność cieplna).
- Symulacja **klasyczna** - **ruch jąder** podlega prawom mechaniki klasycznej.
- Efekty **kwantowe** - w przypadku lekkich atomów lub wibracji o częstości  $h\nu > k_B T$ .
- **MD podobna do prawdziwego eksperymentu**:
  - pomiar zajmuje pewien czas i podlega błędom statystycznym, im dłuższe uśrednianie tym dokładniejszy pomiar
  - w MD czekamy aż własności układu przestaną się zmieniać (tzn. doprowadzamy układ do **stanu równowagi**) i następnie **przeprowadzamy pomiar**.

# Dynamika molekularna - idea

- **Obserwabela** - musi być funkcją **położeń** i **pędów** cząstek układu.
  - przykład - **temperatura** - definicja wykorzystuje zasadę ekwipartycji energii, dla średniej energii kinetycznej stopnia swobody zachodzi

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

- w praktyce - mierzymy całkowitą  $E_{kin}$  i dzielimy przez liczbę stopni swobody ( $3N - 3$  dla  $N$  cząstek o stałym pędzie całkowitym):

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f}$$

- względne fluktuacje temperatury są rzędu  $1/\sqrt{N_f}$  (dla  $N_f = 10^2 - 10^3$ , fluktuacje 5 - 10%)

# Dynamika molekularna - program

- 1 **Czytanie parametrów** danej symulacji (temperatura początkowa, liczba cząstek, gęstość, krok czasowy).
- 2 **Zainicjowanie układu** (wczytanie początkowych położenia i prędkości).
- 3 **Obliczenie sił** działających na wszystkie cząstki.
- 4 **Całkowanie równań ruchu.** (*punkt 3 i 4 powtarza się do uzyskania ewolucji układu w danym czasie*)
- 5 **Obliczenie średnich** z mierzonych wielkości i **zatrzymanie** programu.

# Dynamika molekularna - program

```
ALGORYTM.  
program md  
call init  
t=0  
do while (t.lt.tmax)  
    call force(f,en)  
    call integrate(f,en)  
    t=t+delt  
call sample  
enddo  
stop  
end
```

# Dynamika molekularna - program

## Ad.2. Inicjalizacja.

- Położenia początkowe - zgodne ze strukturą, którą zamierzamy symulować.
- Pozycję cząstki w poprzednim kroku przybliżamy jako  $x_m(i) = x(i) - v(i)dt$ .
- Prędkości początkowe ustalamy tak by pęd początkowy był równy zero (losowo, potem skalowanie by pęd = 0; w procesie ustalania się równowagi cząstki uzyskują odpowiednie prędkości).



# Dynamika molekularna - program

## Ad.3. Siły - najczęściej czasu w MD.

- Rozważając **wszystkie pary cząstek**:  $N(N - 1)/2$  sił  $\Rightarrow$  czas skaluje się jak  $N^2$ .
- Istnieją **metody przyspieszenia** symulacji do skalowania jak  $N$  (lista Verleta).
- Siłę działającą wzdłuż osi  $x$  obliczamy wzorem

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right) \left(\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right).$$

- Dla potencjału Lennarda-Jonesa

$$f_x(r) = \frac{48x}{r^2} \left( \frac{1}{r^{12}} - 0.5 \frac{1}{r^6} \right).$$

# Dynamika molekularna - program

## Ad.4. Całkowanie równań ruchu.

- Algorytm Verleta - najprostszy i często najlepszy.
- Rozwijamy w szereg Taylora położenie cząstki w czasie  $t$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\ddot{r}}{3!}\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4),$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\ddot{r}}{3!}\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4).$$

- Po zsumowaniu

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4),$$

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2.$$

# Dynamika molekularna - program

## Ad.4. Całkowanie równań ruchu.

- W algorytmie nie ma **prędkości** ale można je wyprowadzić z trajektorii cząstek

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

lub

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

- Dokładność tego wyrażenia jest rzędu  $\Delta t^2$  ale istnieją algorytmy pozwalające dokładniej oszacować prędkość (a więc i energię kinetyczną).

# Dynamika molekularna - program

## Ad.4. Całkowanie równań ruchu.

- Po obliczeniu **nowych położeń**, aktualne położenia stają się starymi (w czasie  $t - \Delta t$ ) a nowe aktualnymi (w czasie  $t$ ).
- Po każdym kroku czasowym obliczamy aktualną **temperaturę** ( $t_{\text{emp}}$ ), aktualną **energię potencjalną** ( $e_n$ , obliczona w algorytmie force) oraz **energię całkowitą** ( $e_{\text{tot}}$ , powinna być zachowana).

# Dynamika molekularna - program

## Ad.4. Całkowanie równań ruchu.

ALGORYTM.

```
subroutine integrate(f,en)
sumv=0
sumv2=0
do i=1,npart
  xx=2*x(i)-xm(i)+delt**2*f(i)
  vi=(xx-xm(i))/(2*delt)
  sumv=sumv+vi
  sumv2=sumv2+vi**2
  xm(i)=x(i)
  x(i)=xx
enddo
temp=sumv2/(3*npart)
etot=(en+0.5*sumv2)/npart
end
```

# Dynamika molekularna - równania ruchu

- Ważny jest **dobry algorytm** całkowania równań Newtona - nie jest oczywiste jakie kryteria powinien on spełniać.
- **Szybkość** - nie jest najważniejsza - czas zużyty na równania ruchu jest mały w porównaniu z czasem obliczania oddziaływań.
- Korzystne są zaawansowane algorytmy pozwalające na **duży krok czasowy** (większy krok czasowy  $\Rightarrow$  mniej obliczeń sił na jednostkę czasu).
  - Algorytmy takie przechowują informację o **pochodnych wyższych rzędów**  $\Rightarrow$  potrzeba więcej pamięci ale jest to problem tylko dla bardzo dużych układów.
- **Zachowanie energii - ważne**
  - algorytmy typu Verleta - umiarkowanie dobrze zachowują energię w krótkim czasie (kilka kroków) ale dobrze w długim czasie.
  - algorytmy wyższego rzędu - bardzo dobre zachowanie w krótkim czasie ale nieźle w długim.

# Dynamika molekularna - równania ruchu

- Nie ma algorytmów dokładnie przewidujących **trajektorie** wszystkich cząstek zarówno w krótkim jak i długim czasie.
  - trajektorie w  $6N$  wymiarowej przestrzeni fazowej (położenia + pęd) z czasem odbiegają wykładniczo od prawdziwych trajektorii (niestabilność Lyapunowa)
  - celem MD nie jest przewidzenie co się dokładnie stanie ale przewidywania statystyczne (obliczamy średnie a stan początkowy nie jest kluczowy)
- **Algorytm Verleta** - szybki (nie jest to szczególnie ważne), nie jest zbyt dokładny dla dużych kroków czasowych (trzeba liczyć siły dość często), potrzeba bardzo mało pamięci, dobre zachowanie energii w krótkim czasie i niezłe w długim.

# Dynamika molekularna - równania ruchu

- **Algorytm żabiego skoku** (Leap Frog algorithm) - oblicza prędkości w połowie kroku czasowego i używa ich do obliczenia nowych położeń; jest równoważny algorytmowi Verleta.

- wyprowadzamy go z algorytmu Verleta definiując prędkości w połowie kroku

$$v(t - \Delta t/2) := \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t},$$

$$v(t + \Delta t/2) := \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}.$$

- Z drugiego z tych równań **nowe położenia**:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t/2),$$

- gdzie **prędkości aktualizujemy zgodnie z algorytmem Verleta**

$$v(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{f(t)}{m}.$$

- Uzasadnienie:

$$v(t + \Delta t/2) - v(t - \Delta t/2) = -\frac{2r(t)}{\Delta t} + \frac{r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t)}{\Delta t} = \frac{f(t)}{m} \Delta t$$

(ostatnia równość - z algorytmu Verleta)

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$



# Dynamika molekularna - równania ruchu

- Algorytm żabiego skoku dzięki wyprowadzeniu z algorytmu Verleta - **identyczne trajektorie**.
- Prędkości nie są obliczane w tym samym czasie co położenia  $\Rightarrow$  energia kinetyczna i potencjalna też odpowiadają innym punktom w czasie  $\Rightarrow$  **nie można obliczyć energii całkowitej**.
- **Algorytm Verleta z prędkością** - używa położenia i prędkości w tym samym czasie.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (*)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t$$

## Dynamika molekularna - równania ruchu

- Uzasadnienie równoważności z algorytmem Verleta:
- Z (\*):  $r(t + 2\Delta t) = r(t + \Delta t) + v(t + \Delta t)\Delta t + \frac{f(t+\Delta t)}{2m}\Delta t^2$
- oraz (przekształcając (\*))  

$$r(t) = r(t + \Delta t) - v(t)\Delta t - \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2$$
- po dodaniu  $r(t + 2\Delta t) + r(t) =$   

$$2r(t + \Delta t) + [v(t + \Delta t) - v(t)]\Delta t + \frac{f(t+\Delta t)-f(t)}{2m}\Delta t^2$$
- używając wzoru na prędkość  

$$r(t + 2\Delta t) + r(t) = 2r(t + \Delta t) + \frac{f(t+\Delta t)}{m}\Delta t^2$$

# Dynamika molekularna - równania ruchu

- **Algorytm Beemana** - takie same trajektorie jak algorytm Verleta ale dokładniejsze prędkości  $\Rightarrow$  lepsze zachowanie energii całkowitej.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{4f(t) - f(t - \Delta t)}{6m}\Delta t^2$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{2f(t + \Delta t) + 5f(t) - f(t - \Delta t)}{6m}\Delta t$$

## Dynamika molekularna - równania ruchu

- Wyprowadzenie algorytmu Verleta z działania.

$$S = \int_{t_b}^{t_e} dt \left[ \frac{1}{2} m \left( \frac{dx(t)}{dt} \right)^2 - U(x) \right]$$

$$S_{discr} = \sum_{i=i_b}^{i_e-1} \Delta t \left[ \frac{1}{2} m \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta t} \right)^2 - U(x_i) \right]$$

Warunek stacjonarności:

$$\frac{\partial S_{discr}}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow m \left( \frac{2x_i - x_{i+1} - x_{i-1}}{\Delta t} \right) - \Delta t \frac{\partial U(x_i)}{\partial x_i} = 0$$

$$\Rightarrow x_{i+1} = 2x_i - x_{i-1} - \frac{\Delta t^2}{m} \frac{\partial U(x_i)}{\partial x_i}.$$

# Dynamika molekularna - niestabilność Lyapunowa

- Położenie pewnej cząstki w czasie  $t$  jest funkcją początkowych położeń i pędów w czasie  $t = 0$   $\vec{r}(t) = f[\vec{r}^N(0), \vec{p}^N(0); t]$ .
- Położenia będą inne gdy zaburzymy np. początkowe pędy o  $\varepsilon$   $\vec{r}'(t) = f[\vec{r}^N(0), \vec{p}^N(0) + \varepsilon; t]$ .
- Dla krótkich czasów  $\Delta\vec{r}(t) := \vec{r}(t) - \vec{r}'(t)$  jest liniowa z  $\varepsilon$ .
- Ale współczynnik zależności liniowej zmienia się wykładniczo - jest to niestabilność Lyapunowa:  

$$\Delta\vec{r}(t) \sim \varepsilon \exp(\lambda t),$$
 $\lambda$  - **wykładnik Lyapunowa**.
- Nakładając ograniczenie  $\Delta_{max}$  na  $|\Delta\vec{r}(t)|$  w przedziale  $0 < t < t_{max}$  - jaki jest dopuszczalny **błąd początkowy**  $\varepsilon$  ?
- $\varepsilon \sim \exp(-\lambda t_{max}) \Rightarrow$  dopuszczalny błąd maleje wykładniczo z  $t_{max}$ , w symulacjach faktycznie obserwuje się taką zależność.

# Dynamika molekularna - eksperymenty komputerowe

- Chcemy “**zmierzyć**” pewne wielkości układu wielocząstkowego - które wielkości są interesujące?
  - Te które można **porównać** z rzeczywistymi eksperymentami.
- Najprostsze są **wielkości termodynamiczne**: temperatura  $T$ , ciśnienie  $P$ , pojemność cieplna  $C_V$ .
  - **temperatura** (dla  $f$  stopni swobody)  $k_B T = \frac{\langle 2K \rangle}{f}$
  - **ciśnienie** (dla dwuciałowych oddziaływań addytywnych;  $d$  - wymiar; wyrażenie wyprowadzone dla zespołu  $NVT$  a nie  $NVE$  - można konwertować średnie z jednego zespołu statystycznego do innego)

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

- **pojemność cieplna** w stałej objętości - można otrzymać z energii kinetycznej w zespole mikrokanonicznym

$$\langle K^2 \rangle_{NVE} - \langle K \rangle_{NVE}^2 = \frac{3k_B^2 T^2}{2N} \left( 1 - \frac{3k_B}{2C_V} \right).$$

# Dynamika molekularna - eksperymenty komputerowe

- Pewne funkcje termodynamiczne **nie mogą być bezpośrednio mierzone** w symulacji (nie można ich wyrazić jako średnią pewnej funkcji położeń i pędów) - są to: entropia **S**, energia swobodna Helmholtza **H**, energia swobodna Gibbsa **G**.
- Druga grupa wielkości, które można obliczyć (obok termodynamicznych) to **charakterystyki lokalnej struktury** (np. płynu).
  - **funkcja rozkładu radialnego**  $g(r)$  - odgrywa podstawową rolę w teorii cieczy; informacje o niej daje rozpraszanie neutronów i promieni X.
  - $r$  - odległość od danego atomu (zakładamy identyczność), zakładając równość gęstości całkowitych obliczamy ją jako

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\langle \rho_{\text{gazdosk.}}(r) \rangle}$$

- z definicji  $g(r) = 1$  w gazie doskonałym a odchylenia od jedności świadczą o **korelacjach między cząstkami** spowodowanymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

# Dynamika molekularna - eksperymenty komputerowe

- Opisane wielkości **nie zależą od czasu** - można je też uzyskać z MC.
- **Dynamiczne wielkości równowagowe** - można nimi opisywać słabo zaburzony układ np. proces dyfuzji.
- Wyrażenie na **współczynnik dyfuzji** jest przykładem **funkcji korelacji czasowej**
  - $D = \int_0^{\infty} d\tau \langle v_x(\tau) v_x(0) \rangle$
  - wyprowadzenie z prawa Ficka - strumień dyfundujących cząstek jest proporcjonalny do ujemnego gradientu ich stężenia  
 $\mathbf{j} = -D\nabla c$
- Inne wielkości: **lepkość, przewodność cieplna.**



# Dynamika molekularna

- W dynamice molekularnej występuje zespół **NVE** (układ nie wymienia ciepła z otoczeniem - proces adiabatyczny).
- **Temperatura** - uwzględnia się przez prędkości początkowe atomów ( $T$  początkowa).
- Symulacja sama nie utrzymuje temperatury - **termostat** Nosé-Hoovera.

## Dynamika molekularna - zastosowania

- 1977 - pierwsza symulacja dużej cząsteczki - białka.
- Standardowa metoda badania wpływu promieniowania na ciała stałe i ich powierzchnie.
- Modelowanie działania nanoukładów.

# Dynamika molekularna - materiały

- Topnienie ciała stałego:

Topnienie 1.

Topnienie 2.

Topnienie 3.

Topnienie 4.

Topnienie 5.

Topnienie 6.

Topnienie 7.

Topnienie 8.

# Dynamika molekularna

Rozpuszczanie soli.

# Dynamika molekularna

Zamarzanie wody.

# Monte Carlo



# Monte Carlo



# Stanisław Ulam





# Stanisław Ulam

- “Pomysł ten, nazwany później metodą Monte Carlo, wpadł mi do głowy, kiedy podczas choroby stawiałem pasjansa. Zauważyłem, że znacznie praktyczniejszym sposobem oceniania prawdopodobieństwa ułożenia pasjansa jest wykładanie kart, czyli eksperymentowanie z tym procesem i po prostu zapisywanie procentu wygranych, niż próba obliczenia wszystkich możliwości kombinatorycznych, których liczba rośnie wykładniczo”
- “Jest to zaskakujące z intelektualnego punktu widzenia, i choć może nie całkiem upokarzające, to jednak zmusza do skromności i pokazuje granice tradycyjnego, racjonalnego rozumowania. Jeśli problem jest wystarczająco złożony, próbowanie jest lepszym sposobem niż badanie wszystkich łańcuchów możliwości.”

# Stanisław Ulam

- “Pomysł polegał na wypróbowaniu tysięcy takich możliwości z przypadkowym wybieraniem zdarzenia określającego los neutronu na każdym etapie procesu, przy użyciu ”liczb losowych“ (...) Po zbadaniu możliwych przebiegów procesu jedynie w kilku tysiącach przypadków będziemy mieli dobrą próbkę i przybliżoną odpowiedź na pytanie. Wszystko czego potrzeba, to metoda tworzenia takich przykładowych przebiegów. Tak się złożyło, że właśnie powstały maszyny liczące...”
- “Wydaje mi się że nazwa Monte Carlo bardzo przyczyniła się do jej popularyzacji. Metoda została tak nazwana z powodu roli przypadku: generowania liczb losowych, które decydują o przebiegu gry.”

# Stanisław Ulam

- “Cechą metody Monte Carlo jest to, że nigdy nie daje ona dokładnej odpowiedzi; wnioski z niej pokazują raczej, że odpowiedź jest zawarta w pewnym przedziale błędów z takim a takim prawdopodobieństwem.”
- “...zadanie polega na obliczeniu objętości obszaru określonego za pomocą pewnej liczby równań lub nierówności w wielowymiarowej przestrzeni. Zamiast korzystać z klasycznej metody polegającej na przybliżeniu tego obszaru siecią punktów czy komórek, co wymaga użycia miliardów pojedynczych elementów, można po prostu wybrać losowo kilka tysięcy punktów i za pomocą takiej próbki wyrobić sobie pojęcie o poszukiwanej wartości.”

# Całkowanie metodą Monte Carlo

Wybermy  $N$  przypadkowych punktów o rozkładzie jednorodnym w wielowymiarowym obszarze  $V$  (**próbkiwanie proste**, random sampling), wtedy:

$$\int f dV \approx V \langle f \rangle \pm V \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{N}},$$

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i), \quad \langle f^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f^2(x_i).$$

## Całkowanie metodą Monte Carlo

Odchylenie standardowe:

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \sqrt{\frac{E((X - E(X))^2)}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (f(x_i) - \langle f \rangle)^2 / N}{N}} = \\
 &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{f^2(x_i)}{N} - 2\langle f \rangle \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{N} + \sum_{i=1}^N \frac{\langle f \rangle^2}{N}}{N}} \\
 &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{f^2(x_i)}{N} - 2\langle f \rangle^2 + \langle f \rangle^2}{N}} = \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{N}}.
 \end{aligned}$$

# Całkowanie metodą Monte Carlo

- Dokładność rośnie jak  $\sqrt{N}$ .
- Dla funkcji stałej - wynik dokładny.
- **Redukcja wariancji** - zamiana zmiennej tak, aby  $f$  była w przybliżeniu stała i próbkowanie nie za dużego obszaru.

## Całkowanie metodą Monte Carlo

**Próbkowanie ważone** (importance sampling) - jeżeli na dużym obszarze funkcja jest bliska zero (jak w przypadku funkcji wykładniczej), to próbkowanie proste w większości punktów będzie dawało znikomy wkład do wartości całki.

Próbkując według **rozkładu niejednorodnego**  $w(x)$  można całkę zapisać następująco:

$$I = \int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 \frac{f(x)}{w(x)} w(x) dx.$$

Zakładając  $w(x) = u'(x)$ , gdzie  $u$  jest funkcją nieujemną i niemalejącą oraz  $u(0) = 0$  i  $u(1) = 1$  (zapewnia to normalizację  $w$  do jedności), to

$$I = \int_0^1 \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]} du.$$

# Całkowanie metodą Monte Carlo

Po wygenerowaniu zbioru  $\{u_i\}_{i=1}^N$  według rozkładu jednorodnego:

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]},$$

$$\sqrt{\frac{\langle (f/w)^2 \rangle - \langle f/w \rangle^2}{N}},$$

zatem aby zredukować błąd należy wybrać taką  $w(x)$  aby  $f/w$  była możliwie stała.



# Monte Carlo Metropolis

Monte Carlo Metropolis generuje **proces Markowa** konfiguracji/stanów próbnych o rozkładzie prawdopodobieństwa danym przez rozkład normalny.

$\pi(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$  - prawdopodobieństwo przejścia ze starej konfiguracji  $\mathbf{o}$  do nowej  $\mathbf{n}$  (**macierz przejścia**, transition matrix); macierz  $\pi$  musi spełniać warunek: po osiągnięciu rozkładu równowagowego konfiguracji układ musi w nim pozostać (można wyobrazić sobie symulację wielu kopii układu zachodzących jednocześnie).

Oznacza to, że w stanie równowagi prawdopodobieństwo opuszczenia przez układ konfiguracji  $\mathbf{o}$  musi być równe sumie prawdopodobieństw przejścia układu ze wszystkich innych konfiguracji  $\mathbf{n}$  do  $\mathbf{o}$ .

# Monte Carlo Metropolis

Przyjmuje się silniejszy warunek, że równość taka musi zachodzić pomiędzy dwoma dowolnymi konfiguracjami układu  $o$  oraz  $n$  (**równowaga szczegółowa**, detailed balance):

$$\mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o),$$

gdzie  $\mathcal{N}$  jest **rozkładem prawdopodobieństwa** znajdowania się układu w danej konfiguracji.

Wybór macierzy przejścia spełniającej powyższy warunek nie jest jednoznaczny.

# Monte Carlo Metropolis

Macierz przejścia  $\pi$  można przedstawić w poniższej formie:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n)acc(o \rightarrow n),$$

gdzie  $\alpha(o \rightarrow n)$  określa **prawdopodobieństwo danego ruchu próbnego** (trial move) a  $acc(o \rightarrow n)$  jest **prawdopodobieństwem zaakceptowania danego ruchu**.

Najczęściej wybieramy  $\alpha$  symetryczną ( $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$ ):

$$\mathcal{N}(o)acc(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)acc(n \rightarrow o),$$

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\}.$$

# Monte Carlo Metropolis

Ponownie, wybór  $acc$  nie jest jednoznaczny, Metropolis przyjął następującą postać (i z dotychczasowej praktyki wydaje się że jest to najlepszy wybór - daje bardzo efektywne próbkowanie przestrzeni konfiguracji układu):

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o), & \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \\ 1, & \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o). \end{cases}$$

Prawdopodobieństwo przejścia jest zatem dane wzorami:

$$\begin{aligned} \pi(o \rightarrow n) &= \alpha(o \rightarrow n) & \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o) \\ &= \alpha(o \rightarrow n)[\mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o)] & \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \end{aligned}$$

$$\pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n).$$

Nie określiliśmy  $\alpha$  (tylko symetria)  $\Rightarrow$  duża swoboda w wyborze ruchów próbnych.

# Monte Carlo Metropolis

**Decyzja** czy ruch próbny zostanie zaakceptowany czy odrzucony: jeżeli wygenerowany został ruch próbny  $o \rightarrow n$  taki, że  $\mathcal{U}(n) > \mathcal{U}(o)$  to akceptujemy go z prawdopodobieństwem równym

$$acc(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\} < 1.$$

Realizacja prawdopodobieństwa - należy wygenerować liczbę losową o rozkładzie jednorodnym  $rand \in [0, 1]$ . Prawdopodobieństwo, że  $rand < acc(o \rightarrow n)$  wynosi  $acc(o \rightarrow n)$ , zatem dany ruch wykonujemy, jeżeli

$$rand < acc(o \rightarrow n),$$

w przeciwnym wypadku jest on odrzucany.

Ważne jest żeby  $\pi(o \rightarrow n)$  było **ergodyczne**, czyli pozwalało osiągnąć każdy punkt przestrzeni konfiguracyjnej z dowolnego innego punktu w skończonej liczbie kroków MC.

# Dynamika Monte Carlo

Zajmiemy się symulacjami w zespole statystycznym  $(N, V, T)$ .

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp\{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)\}}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)\}}.$$

Całkowanie po pędach można wykonać analitycznie:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp\{-\beta U(\mathbf{r}^N)\}}{\int d\mathbf{r}^N \exp\{-\beta U(\mathbf{r}^N)\}}.$$

Całki tego rodzaju nie można obliczyć zwykłymi metodami: jeżeli system jest  $DN$ -wymiarowy, to przy  $m$  punktach dla każdego wymiaru liczba punktów, w których trzeba obliczyć funkcję podcałkową wynosi  $\mathbf{m}^{DN}$ ; przyjmując  $DN = 300$  i  $m = 5$ , to  $5^{300} = 5^{1.43 \cdot 210} = 10^{210}$ .

Dodatkowy problem - **exp** jest szybko zmniejszającą się funkcją która jest bliska zero na dużym obszarze, niestety nie można zastosować techniki próbkowania ważonego, gdyż nie znamy odpowiedniego rozkładu.

# Dynamika Monte Carlo

Oznaczając funkcję rozdziału przez  $Q$ , gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w sąsiedztwie  $\mathbf{r}^N$  wynosi

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) \equiv \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Q} \geq 0.$$

Jeżeli generować punkty w przestrzeni według tego rozkładu, to średnio liczba punktów przypadających na jednostkowe otoczenie punktu  $\mathbf{r}^N$  jest równa  $n_i = L\mathcal{N}(\mathbf{r}^N)$ , gdzie  $L$  jest całkowitą liczbą wygenerowanych punktów.

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N n_i A(\mathbf{r}_i^N).$$

Uwaga. Różnica między próbkowaniem ważonym a tym wzorem jest taka że znamy tylko względne prawdopodobieństwo  $\mathcal{N}$  (nie znamy  $Q$ )

## Dynamika Monte Carlo

Obrazowe porównanie - pomiar średniej głębokości Nilu.

1. Mierzymy w zadanych punktach - większość z nich nawet nie wypada w rzece!





# Dynamika Monte Carlo

2. Przechodzimy od jednego punktu do drugiego zgodnie ze względny prawdopodobieństwem - średnia wszystkich pomiarów (zarówno w krokach zaakceptowanych jak i nie) jest szukaną wartością.



Metoda konwencjonalna da nam także powierzchnię Nilu ( $Q$ ).

# Dynamika Monte Carlo - algorytm metody

- 1 Wybierz przypadkowo cząstkę (np. atom) i oblicz jej energię  $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ .
- 2 Zmień jej położenie o przypadkową wartość  $r' = r + \Delta$  i oblicz nową energię  $\mathcal{U}(\mathbf{r}'^N)$
- 3 Zaakceptuj wykonany ruch  $\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{r}'^N$  z prawdopodobieństwem

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\}).$$

## Dynamika Monte Carlo - algorytm metody

```
program mc
do icycl=1,ncycl
  call mcmove
  if (mod(icycl,nsamp).eq.0)
    call sample
  enddo
end

subroutine mcmove
o=int(rand)*npart+1
call ener(x(o),eno)
xn=x(o)+(rand-0.5)*delx
call ener(xn,enn)
if (rand.lt.exp(-beta*(enn-eno))) x(o)=xn
return
end
```

# Dynamika Monte Carlo

## Dlaczego ponownie liczyć stare konfiguracje?

Prawdopodobieństwo przejścia musi być znormalizowane:

$$\sum_n \pi(o \rightarrow n) = 1 \quad \Rightarrow \quad \pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n),$$

stąd wynika, że prawdopodobieństwo pozostania w “starym” stanie może być niezerowe.

**Przykład:** Układ dwustanowy  $\{E_1, E_2\}$  - jeżeli nie będziemy liczyć starych konfiguracji to średnia zawsze będzie wynosić  $\langle E \rangle = (E_1 + E_2)/2$  (niezależnie od temperatury).

Ponadto, **błędy** są większe.

# Szukanie minimum globalnego - metoda przeskakiwania basenów oddziaływania

## Globalna optymalizacja:

- Problem komiwojażera.
- Znajdywanie optymalnej ścieżki przesyłu danych w procesorach i internecie.
- Przewidywanie aktywnej struktury biomolekuł.
- Klastry Lennarda-Jonesa (147-atomowy klaster posiada  $10^{60}$ !).

# Szukanie minimum globalnego - metoda przeskakiwania basenów oddziaływania

Alternatywne metody poszukiwania minimum globalnego:

- Algorytmy genetyczne (genetic algorithms; naśladowanie ewolucji genetycznej - mutacje).
- Metody deformacji hiperpowierzchni (hypersurface deformation methods; transformowanie powierzchni energii potencjalnej tak, aby została ona wygładzona; po minimalizacji - transformacja odwrotna).
- Symulowane schładzanie (simulated annealing; w wyższej temperaturze powierzchnia energii swobodnej jest prostsza)
- Dyfuzyjna metoda MC (wykorzystuje tunelowanie kwantowe do pokonania barier potencjału - znajduje się funkcję falową stanu podstawowego, która powinna lokalizować się z  $\hbar \rightarrow 0$ ; metoda skaluje się jak  $2^N$ ).

# Szukanie minimum globalnego - metoda przeskakiwania basenów oddziaływania

## Metoda przeskakiwania basenów oddziaływania

(basin-hopping): Następująca transformacja nie zmienia minimum globalnego ani minimów lokalnych:

$$\hat{E}(\mathbf{X}) = \min E(\mathbf{X}), \mathbf{X} \in R^{3N},$$

*min* - oznacza minimalizację lokalną zaczynając od  $\mathbf{X}$  (np. metoda sprzężonych gradientów).

# Szukanie minimum globalnego - metoda przeskakiwania basenów oddziaływania

Do funkcji  $\hat{E}(\mathbf{X})$  stosujemy metodę Monte Carlo:

- Minimalizacja (kryterium zbieżności - błąd średniokwadratowy (root-mean-square error) gradientu i  $\Delta E$ ; są mniejsze niż pewna wartość).
- Każdą współrzędną przemieszczamy o liczbę z przedziału  $[-1, 1] * step$  (*step* dobiera się tak, żeby ok. 0.5 ruchów było akceptowane; dzięki transformacji krok może być większy niż bez niej).

Można przeprowadzić kilka symulacji zaczynając od różnych (przypadkowych) wartości początkowych.



# Szukanie minimum globalnego - metoda przeskakiwania basenów oddziaływania

Metoda ta pozwala zidentyfikować wszystkie znane minima do  $LJ_{110}$ .

Wszystkie najtrudniejsze przypadki zostały zlokalizowane przez ogólny (“niestronniczy”) algorytm.

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

## Warunki brzegowe

- Symulacje MC mają dostarczać informacji o własnościach **makroskopowej próbki**.
- Większość symulacji bada strukturalne i termodynamiczne własności układów kilkuset-kilku tysięcy cząstek - nie jest to próbka makroskopowa.
- Dla tak małych układów nie można zakładać, że wybór warunków brzegowych nie wpływa na własności symulowanego układu.
- W trójwymiarowym układzie  $N$  cząstek ułamek molekuł znajdujących się na powierzchni układu jest proporcjonalna do  $N^{-1/3}$  np. dla sześciennego kryształu 1000 cząstek jest to 49% a dla  $10^6$  6%.

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

**Periodyczne warunki brzegowe** - układ wygląda jak nieskończony; objętość zawierająca  $N$  cząstek jest traktowana jak komórka nieskończonej sieci.

- Każda cząstka oddziałuje z wszystkimi innymi w sieci (także swoimi własnymi obrazami).
- Całkowita energia  $N$  cząstek w dowolnej sześcienniej komórce  $L \times L \times L$ :

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\mathbf{n}}' u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|),$$

gdzie  $\mathbf{n} \in Z^3$  i dla  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  wykluczane są wyrazy takie, że  $i = j$ .

- Pojawia się problem - powyższa suma jest **nieskończona**. Najczęściej oddziaływania są krótkozasięgowe a więc można dokonać obcięcia powyżej pewnego  $r_c$ .

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

- Periodyczne warunki brzegowe są zazwyczaj bardzo skuteczne ale należy uważać na możliwość dodatkowych **korelacji**, które mogą nie być obecne w rzeczywistym układzie.
- **Fluktuacje** mogą mieć długość co najwyżej  $\lambda = L$ . Przykładowo fluktuacje o dużej długości fali są ważne w pobliżu przejścia fazowego - w tym wypadku należy spodziewać się problemów przy stosowaniu warunków periodycznych.
- **Uwaga!** Wybranej komórce elementarnej nie należy przypisywać żadnego znaczenia - jej początek może być wybrany zupełnie dowolnie i nie zmieni to żadnej własności układu. **Ale** kształt i orientacja jest ustalona.

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

## Obcinanie oddziaływań

- Wybierając obcięcie  $r_c$  dostatecznie duże **błąd** może być dowolnie mały.
- Przy okresowych warunkach brzegowych, jeżeli  $r_c < L/2$  wystarczy uwzględnić oddziaływanie danej cząstki  $i$  tylko z najbliższymi obrazami każdej cząstki  $j$ .
- Potencjał nie jest dokładnie równy zero dla  $r \geq r_c$ , co powoduje błąd systematyczny. Jeżeli oddziaływanie maleje wystarczająco szybko (szybciej niż  $r^{-3}$ ; ważny przypadek oddziaływań kulombowskich nie spełnia tego warunku) można wprowadzić poprawkę:

$$U^{tot} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2,$$

gdzie  $u_c$  - obcięta energia potencjalna,  $\rho$  - średnia gęstość.

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

- Mimo że wartość potencjału maleje z odległością międzycząsteczkową  $r$ , to ilość cząstek biorących dających wkład do oddziaływania rośnie: liczba cząstek w odległości  $r$  od danego atomu rośnie asymptotycznie jak  $r^{d-1}$  ( $d$  - wymiar przestrzeni układu).

Przykład - poprawka dla potencjału Lennarda-Jonesa (średnia energia na jeden atom):

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) \rho(r) 4\pi r^2 = \frac{1}{2} 4\pi \rho \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) r^2 \\
 &= \frac{1}{2} 16\pi \rho \epsilon \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \\
 &= \frac{8}{3} \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left[ \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^3 \right].
 \end{aligned}$$

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

- **Proste obcięcie**

$$u^{trunc}(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

Nieciągłość będzie dawać dodatkowy (niezaniechany) wkład do ciśnienia; można to skorygować.

- **Obcięcie i przesunięcie**

$$u^{tr-sh}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

Nie ma nieciągłości; energia i ciśnienie takiego układu będzie inne niż w poprzednim przypadku i bez obciążenia ale można skorygować ten efekt. Ten rodzaj obciążenia musi być używany ostrożnie do oddziaływań anizotropowych.

- **Konwencja minimalnego obrazu** - obliczane jest oddziaływanie z najbliższym obrazem każdej z cząstek.

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

**Inicjalizacja** - początkowe położenia cząstek mogą być dość dowolne (każde rozsądne jest akceptowalne) bo własności równowagowe układu nie powinny zależeć od warunków początkowych.

- Wiemy jak wygląda cząsteczka/i, które symulujemy.
- Ciało stałe - znamy strukturę krystaliczną.

Uniezależnienie się od warunków początkowych daje tak zwane **rozgrzanie/ekwilibracja** układu.

Jeżeli wyniki zależą od warunków początkowych, to:

- 1 Najprawdopodobniej nie został osiągnięty stan równowagi (próbkiwanie przestrzeni konfiguracji może być nieprawidłowe).
- 2 Układ jest nieergodyczny.



# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

**Jednostki zredukowane** - wybieramy dogodną jednostkę energii, długości i masy a wszystkie inne jednostki wyrażamy przez te wybrane (temperaturę, gęstość, ciśnienie).

Przykład:  $u_{LJ}(r) = \varepsilon f(r/\sigma)$ , naturalny wybór to długość -  $\sigma$ , energia -  $\varepsilon$  oraz masa -  $m$ .

Wtedy np. jednostką temperatury jest  $\varepsilon/k_B$ , czasu  $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ , ciśnienia -  $\varepsilon/\sigma^3$ , gęstości -  $1/\sigma^3$ .

Zredukowany potencjał  $u^* \equiv u/\varepsilon$  jest funkcją bezwymiarową zredukowanej odległości  $r^* \equiv r/\sigma$ :

$$u_{LJ}^*(r^*) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \right].$$

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

## Korzyści z jednostek zredukowanych:

- Nieskończenie wiele kombinacji jednostek rzeczywistych odpowiada tym samym jednostkom zredukowanym np.  $Ar$ ,  $T = 60K$ ,  $\rho = 840kg/m^3$  i  $Xe$ ,  $T = 112K$ ,  $\rho = 1617kg/m^3$  odpowiadają jednostkom zredukowanym  $\rho^* = 0.5$ ,  $T^* = 0.5$ . Dla  $Ar$  parametry potencjału  $LJ$ :  $\sigma = 3.405 \cdot 10^{-10}m$  oraz  $\epsilon = 1.6537 \cdot 10^{-21}J$ .

$$T^* = \frac{k_B}{\epsilon} T = \frac{1.3806 \cdot 10^{-23} J/K}{1.6537 \cdot 10^{-21} J} 60K = 0.5$$

$$\begin{aligned} \rho^* &= \sigma^3 \rho = \sigma^3 \frac{\rho N_A}{M} = (3.405 \cdot 10^{-10} m)^3 \frac{840kg/m^3 6.02 \cdot 10^{23} mol^{-1}}{0.03994kg \cdot mol^{-1}} \\ &= 0.5 \end{aligned}$$

# Dynamika Monte Carlo - szczegóły techniczne

- Prawie wszystkie wielkości są rzędu jedności (mniej więcej:  $10^{-3} - 10^3$ ) - pozwala to wykrywać błędy (pojawienie się liczby o nietypowej wielkości) oraz zmniejsza błędy numeryczne (nie ma ryzyka niedomiaru (underflow) czy nadmiaru (overflow)).

# Dynamika Monte Carlo - Równowaga kontra równowaga szczegółowa

- Jeżeli wybierać cząstkę i jej przemieszczane pojedynczo i następnie akceptować-odrzucać je, to wykonanie ruchu odwrotnego do wykonanego poprzednio jest takie same - warunek równowagi szczegółowej jest zachowany.
- Ale jeżeli przemieszczać wszystkie cząstki kolejno a następnie dokonywać akceptacji to prawdopodobieństwo ruchu odwrotnego do ruchu danej cząstki jest zerowe (po przemieszczeniu danej cząstki przemieszczamy zawsze kolejną a nigdy ponownie tą samą). W takim wypadku równowaga szczegółowa jest pogwałcona ale równowaga nadal jest zachowana i próbkowanie jest prawidłowe (zwykle).

# Dynamika Monte Carlo - Równowaga kontra równowaga szczegółowa

- Większość algorytmów, które nie spełniają warunku równowagi szczegółowej jest błędna; szczególnie należy uważać na algorytmy łączące różne ruchy próbne.
- Prawdopodobnie nie jest znany przypadek, gdy algorytm zachowujący jedynie równowagę jest znacząco szybszy od zachowującego równowagę szczegółową.

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

Sposób generowania ruchów próbnych jest to problem wyboru macierzy  $\alpha$ .

**Optymalny schemat próbkowania** - taki, który daje najmniejszy błąd statystyczny danej wielkości w danym czasie. Zatem nie jest to jednoznaczne pojęcie dla danej symulacji

Bardziej **praktyczną definicją** będzie - suma kwadratów wszystkich zaakceptowanych przemieszczeń podzielona przez czas obliczeń.

**Uzasadnienie:** błąd obserwabli jest odwrotnie proporcjonalny do liczby nieskorelowanych konfiguracji odwiedzonych w danym czasie obliczeń; a liczba ta jest miarą odległości w przestrzeni konfiguracyjnej.

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

**Ruchy translacyjne** - przemieszczamy jedynie środek masy przez dodanie liczby z przedziału  $[-\Delta/2, \Delta/2]$ :

$$x'_i = x_i + \Delta(\text{rand} - 0.5)$$

$$y'_i = y_i + \Delta(\text{rand} - 0.5)$$

$$z'_i = z_i + \Delta(\text{rand} - 0.5)$$

Ruch odwrotny jest równie prawdopodobny, więc  $\alpha$  jest symetryczna.

Problemy: wybór wielkości ruchu  $\Delta$  i czy przemieszczać cząstki jednocześnie czy po jednej (przypadkowo je wybierając - dla zachowania symetrii).

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

W przypadku układów takich jak symulacje fazy skondensowanej lepiej używać ruchów jednocząstkowych.

Rozważmy  $N$  cząstek oddziaływujących zgodnie z potencjałem  $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ .

Ruch próbny będzie zwykle odrzucany jeżeli  $\Delta\mathcal{U} \gg k_B T$  ale krok powinien być duży z nie za małym prawdopodobieństwem zaakceptowania, zatem:

$$\Delta x \leftrightarrow k_B T.$$

W przypadku ruchu jednocząstkowego:

$$\begin{aligned} \langle \Delta\mathcal{U} \rangle &= \left\langle \frac{\partial\mathcal{U}}{\partial r_i^\alpha} \right\rangle \overline{\Delta r_i^\alpha} + \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2\mathcal{U}}{\partial r_i^\alpha \partial r_i^\beta} \right\rangle \overline{\Delta r_i^\alpha \Delta r_i^\beta} + \dots \\ &= 0 + f(\mathcal{U}) \overline{\Delta r_i^2} + \mathcal{O}(\Delta^4). \end{aligned}$$



# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

Kreska - średnia po ruchach próbnych;  $\langle \rangle$  - średnia po zespole statystycznym.

$$\langle \Delta U \rangle \approx k_B T \Rightarrow \overline{\Delta r_i^2} \approx k_B T / f(U).$$

- Przy przemieszczaniu  $N$  cząstek pojedynczo, to najwięcej czasu zabiera obliczenie zmiany energii; przy zastosowaniu odpowiednich algorytmów czas ten wynosi  $t_{CPU} = nN$ , gdzie  $n$  jest średnią liczbą cząstek oddziałującą z daną cząstką. Suma średnich kwadratowych przemieszczeń będzie proporcjonalna do  $N\overline{\Delta r^2} \sim Nk_B T / f(U)$ , więc średnie przemieszczenie na jednostkę czasu będzie proporcjonalne do  $k_B T / (nf(U))$
- Jeżeli przemieszczać wszystkie cząstki jednocześnie -  $t_{CPU}$  nie zmieni się ale suma średnich kwadratowych przemieszczeń będzie mniejsza o czynnik  $1/N$  (zmiana potencjału  $N$  razy większa).

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

**Uwaga!** Powyższe rozważania zakładają, że każdy ruch kolektywny składa się z niezależnych przemieszczeń; istnieją jednak metody wykonywania efektywniejszych ruchów kolektywnych jeżeli przemieszczenia są zależne od siebie.

Wielkość przemieszczenia  $\Delta$  - wiele źródeł doradza by prawdopodobieństwo zaakceptowania ruchu wynosiło 50% (metoda próbkowania może determinować inną wartość).

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

wykres  $\langle \Delta r^2 \rangle$  od  $\Delta$

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

Kryterium efektywności nie pozwala jednak stwierdzić czy próbkowanie jest ergodyczne.

**Kryterium ergodyczności** (Mountain, Thirumalai).  $e_j(t)$  - średnia po czasie energii cząstki  $j$  w przedziale czasu  $t$ :

$$e_j(t) = \frac{1}{t} \int_0^t dt' e_j(t').$$

Średnia energia cząstki wynosi

$$\bar{e}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e_j(t).$$

Wariancja

$$\sigma_E^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [e_j(t) - \bar{e}(t)]^2.$$

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

Jeżeli wszystkie cząstki próbują całą przestrzeń konfiguracji, to  $\sigma_E^2(t) \rightarrow 0$ , gdy  $t \rightarrow \infty$

$$\sigma_E^2(t)/\sigma_E^2(0) \rightarrow \tau_E/t,$$

gdzie  $\tau_E$  jest czasem charakterystycznym otrzymania nieskorelowanych próbek.

Dobłą metodą optymalizacji efektywności MC jest minimalizacja iloczynu  $\tau_E$  i  $t_{CPU}$  na ruch próbny.

Dla potencjału LJ okazało się, że prawdopodobieństwo zaakceptowania ruchu 20% jest dwukrotnie efektywniejsze niż 50%.

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

## Ruchy zmieniające orientację

- **Molekuły sztywne liniowe.** Jeżeli orientacja cząsteczki  $i$  dana jest wektorem jednostkowym  $\hat{\mathbf{u}}_i$ , to wektor nowej orientacji dany jest wzorem:

$$\hat{\mathbf{u}}'_i = \frac{\mathbf{t}}{t}, \quad t = \gamma \hat{\mathbf{v}} + \hat{\mathbf{u}}_i,$$

gdzie  $\hat{\mathbf{v}}$  jest wektorem jednostkowym wygenerowanym losowo. Translacje i rotacje można wykonywać jednocześnie lub nie. W drugim przypadku dobrze jest wybierać typ ruchu próbnego w sposób przypadkowy.

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

- **Molekuły sztywne nieliniowe.** Rotacja ciała sztywnego może być opisana kwaternionem

$$\mathbf{Q} \equiv (q_0, q_1, q_2, q_3), \quad q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1.$$

Rotacja wektora sztywno przymocowanego do molekuly opisana jest macierzą

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 - q_0q_3) & 2(q_1q_3 + q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 + q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 - q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 - q_0q_2) & 2(q_2q_3 + q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}.$$

# Dynamika Monte Carlo - ruchy próbne

- **Molekuły giętkie.** Ważne jest czy niektóre stopnie swobody zostały zamrożone. Jeżeli nie - wykonuje się normalne ruchy próbne poszczególnych atomów w cząsteczce. Jeżeli są sztywne więzy - powinno się robić małe ruchy próbne dla tych stopni swobody ale najlepiej jest użyć metody MD.



# Generowanie liczb pseudolosowych

Liczby losowe z przedziału  $(0, 1)$  można odwzorować na dowolny przedział za pomocą funkcji liniowej

$$\forall_{x \in (0,1)} y = a + (b - a)x \Rightarrow y \in (a, b)$$

Liczby te zwykle uzyskujemy za pomocą algorytmów rekeurencyjnych - są to więc liczby pseudolosowe.

Podstawową operacją wykorzystywaną w prostych generatorach jest **modulo**

$$y = x \bmod m \Leftrightarrow \exists_n x = nm + y.$$

## Generowanie liczb pseudolosowych

- **Dobre własności statystyczne** - rozkład prawdopodobieństwa generowanych liczb powinien być możliwie bliski założonego.

**Test jednorodności rozkładu:** Niech dana będzie  $d$ -wymiarowa regularna sieć o rozmiarach  $L \times L$ , gdzie  $L$  jest liczbą węzłów w danym kierunku. Jeżeli zapełniać taką sieć wybierając przypadkowo węzły (liczby pseudolosowe z przedziału  $(0, 1)$  można odwzorować na liczby całkowite wzorem  $[rL] + 1$ ), to dobry generator powinien zapewnić możliwość osiągnięcia wszystkich punktów sieci.

Jeżeli generujemy  $NL^d$  liczb pseudolosowych, to średnio każdy węzeł sieci powinien być wylosowany  $N$  razy. Natomiast ułamek pustych węzłów sieci powinien maleć proporcjonalnie do  $\exp(-N)$ .

Należy stosować możliwie duże sieci; zwykle  $L \in (20, 100)$  oraz  $N \in (10, 20)$ .

# Generowanie liczb pseudolosowych

- **Periodyczność** generowanego ciągu liczb.

Generator Lehmera:

$$l_{i+1} = (al_i + c) \bmod m,$$

aby z liczb całkowitych otrzymać liczby rzeczywiste z przedziału  $(0, 1)$  oblicza się iloraz

$$r_i = l_i/m,$$

gdzie  $m$  jest zwykle największą możliwą liczbą całkowitą dostępną dla danego procesora.

Okres ciągu tak generowanych liczb jest nie większy niż  $m$  i zależy od  $a$ ,  $c$  i  $l_0$ . Przykład:

$m = 16$ ,  $a = 3$ ,  $c = 1$ ,  $l_0 = 2 \Rightarrow 2, 7, 6, 3, 10, 15, 14, 11, 2, 7, \dots$

## Generowanie liczb pseudolosowych

Najlepiej, gdy  $m$  jest liczbą pierwszą np.  $m = 17$   
 2, 7, 5, 16, 15, 12, 3, 10, 14, 9, 11, 0, 1, 4, 13, 6, 2, 7, ...

**Okres generatora** musi być znacznie większy niż ilość liczb, które będą potrzebne do symulacji; zwykle powinno być to ponad  $10^{10}$ .  
 Istotne znaczenie ma **dobór parametrów**.

Jeżeli słowo używane przez procesor jest  $n$ -bitowe, to **największa liczba całkowita** to (jeden bit określa znak liczby)

$$m_{max} = 2^{n-1} - 1.$$

Przykład: dla procesora 32 bitowego jest to  
 $2^{31} - 1 = 2147483647 \sim 10^9$ .

## Generowanie liczb pseudolosowych

Maksymalny okres występuje dla  $c \neq 0$  ale wtedy własności statystyczne są złe, zatem przyjmuje się  $c = 0$  i odpowiednio dobiera się  $a$ .

**Korelacja** między kolejnymi liczbami generowanego ciągu jest proporcjonalna do odwrotności  $a$  ale z drugiej strony powinno wybierać się  $a$  znacznie mniejsze od  $\sqrt{2^{n-1}}$ .

W praktyce zwykle stosuje się  $a = 16807$ ,

$$a = 16807 < \sqrt{2^{32-1}} \approx 46341.$$

**Uwaga!** Początkowa liczba  $l_0$  (**ziarno generatora**, seed) powinna być duża; w przeciwnym razie generator należy "rozgrzać" generując krótki ciąg liczb, które muszą być odrzucone przed rozpoczęciem właściwej symulacji.

# Generowanie liczb pseudolosowych

**Efekt Marsaglii** - rozkłady **generatorów liniowych** (opartych o modulo) układają się na regularnych hiperpłaszczyznach wewnątrz kostki  $[0, 1]^k$ .

$$(U_1, U_2, \dots, U_k), (U_2, U_3, \dots, U_{k+1}), \dots$$

$$(U_1, U_2, \dots, U_k), (U_{k+1}, U_{k+2}, \dots, U_{2k}), \dots$$

Ogólnie:

$$X_n = (a_1 X_{n-1} + a_2 X_{n-2} + \dots + a_k X_{n-k} + c) \bmod m,$$

okres maksymalny -  $m^k - 1$ .

# Generowanie liczb pseudolosowych

Testy G. Marsaglii DIEHARD - pomogły wyeliminować wiele złych generatorów

<http://www.stat.fsu.edu/pub/diehard>

## Generowanie liczb pseudolosowych

**Generator Tauswortha** - duża wydajność, okresy rzędu  $10^{50}$  oraz bardzo dobra jednorodność rozkładu.

Wykorzystuje operację *XOR* (exclusive *OR*; różne bity = 1, jednakowe = 0).

Algorytm:

- 1 Generacja zbioru podstawowego  $M$  całkowitych liczb pseudolosowych przy pomocy generatora modulo.
- 2 "Rozgrzanie" generatora.
- 3 Generacja całkowitej liczby pseudolosowej  $l_k$ :

$$l_k = XOR(l_{k-q}, l_{k-p}),$$

$l_{k-q}$ ,  $l_{k-p}$  - liczby ze zbioru  $M$ ;  $p$  i  $q$  - odpowiednio dobrane.

- 4 Obliczenie rzeczywistej liczby pseudolosowej  $l_k/l_{max}$ .
- 5 Modyfikacja zbioru podstawowego przez podstawienie  $l_k$  w miejsce jednego z dotychczasowych elementów.



# Generowanie liczb pseudolosowych

Takie generatory nazywane są **generatorami opartymi na rejestrach przesuwanych**.

$$b_n = (a_1 b_{n-1} + \dots + a_k b_{n-k}) \bmod 2, \quad a_1, \dots, a_k \in \{0, 1\}$$

$$(a + b) \bmod 2 = a \text{ xor } b$$

## Generowanie liczb pseudolosowych

Generator **RANLUX** (M.Lüscher, 1993) - spełnia wszystkie znane testy statystyczne! Pozwala uzyskać wyniki o dużej precyzji.

Oparty jest o generator RCARRY uzupełniony o algorytm odrzucania pewnych sekwencji liczb - usuwane są krótkozasięgowe korelacje; użycie wykładników Lapunowa i entropii Kolmogorowa.

Okres:  $5.2 \cdot 10^{171}$ .

$$X_n = X_{n-s} \ominus X_{n-r} \text{ mod } m \quad (r, s \in \mathbb{N}, r > s; r = 24, s = 10, m = 2^{24})$$

Inicjacja:  $X_1, \dots, X_r \in (0, m)$ ,  $c$  - nie mogą to być dowolne liczby.

$$\begin{aligned} x_{n-s} \ominus y_{n-r} \text{ mod } m &= \\ &= \begin{cases} x_{n-s} - y_{n-r} - c_{n-1} + m, & c_n = 1, \text{ gdy } x - y - c_{n-1} < 0 \\ x_{n-s} - y_{n-r} - c_{n-1}, & c_n = 0, \text{ gdy } x - y - c_{n-1} \geq 0. \end{cases} \end{aligned}$$

$c_n$  - "bity niosące".

# Generowanie liczb pseudolosowych

Korelacje są krótkozasięgowe i usuwa się je następująco:  
używa się  $r$  liczb, odrzuca się  $p - r$  następných itd.  
 $p \geq r$  - parametr kontrolujący ilość odrzucanych liczb.

# Generowanie liczb pseudolosowych

- **Zufall** - oparty na ciągu Fibonacciego, generuje liczby z zakresu  $[0, 1)$ ;

$$t = u(n - 273) + u(n - 607),$$

$$u(n) = t - \text{int}(t).$$

- **Fortran** - *call random\_seed*; można generować kilka liczb na raz.
- **C** - *srand()* - ziarno; *rand()*  $\in (0, \text{RandMax}) \cap \mathbb{N}$ , gdzie *RandMax*  $> 32767$ .

# Generowanie liczb pseudolosowych

**Metoda Boxa-Mullera** - generuje liczby pseudolosowe o rozkładzie normalnym:

$$x \sim N(0, 1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}.$$

Zdefiniujmy funkcję

$$U(R) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{x^2+y^2 \leq R^2} dx dy e^{-(x^2+y^2)/2},$$

$$U(R) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R dr r e^{-r^2/2} = \int_0^{R^2/2} du e^{-u} = 1 - e^{-R^2/2}.$$

## Generowanie liczb pseudolosowych

$$\lim_{R \rightarrow 0} U(R) = 0, \quad \lim_{R \rightarrow \infty} U(R) = 1.$$

Dla liczby  $p \in [0, 1]$ :

$$U(R) = p \Rightarrow R = \sqrt{-2 \log(1 - p)}.$$

Po wprowadzeniu zmiennych  $s = 1 - p \in [0, 1]$  i  $t \in [0, 1]$  poniższe  $x$  posiada rozkład normalny:

$$x = \begin{cases} \sqrt{-2 \log(s)} \cos(2\pi t) \\ \sqrt{-2 \log(s)} \sin(2\pi t). \end{cases}$$

Uogólniając zmienna losowa o rozkładzie  $x \sim N(\mu, \sigma^2)$  dana jest wyrażeniami:

$$x = \begin{cases} \mu + \sigma \sqrt{-2 \log(s)} \cos(2\pi t) \\ \mu + \sigma \sqrt{-2 \log(s)} \sin(2\pi t). \end{cases}$$

# Generowanie liczb pseudolosowych

Metoda Boxa-Mullera jest przypadkiem ogólnej **metody odwracania dystrybuanty**:

Jeżeli  $U$  jest liczbą losową z rozkładu równomiernego na  $[0, 1]$ , a  $F$  dystrybuanta (funkcja ściśle rosnąca,  $F(-\infty) = 0$ ,  $F(\infty) = 1$ ), to zmienna losowa

$$X = F^{-1}(U),$$

ma rozkład o dystrybuancie  $F$ .

**Zalety:** dokładna; prosta; szybka dla niektórych rozkładów.

**Wady:** dystrybuanta powinna być znana analitycznie i odwracalna; gdy całkujemy numerycznie - wolniej, mniej dokładnie, niestabilności numeryczne; trudna do zastosowanie dla rozkładów wielowymiarowych.

# MC i MD - metoda średnich blokowych

- Dane z MC nie są niezależne ale skorelowane.
- **Średnia blokowa** (block average) - średnia po pewnym przedziale czasu

$$\bar{A}_B = \frac{1}{t_B} \int_0^{t_B} dt A(t).$$

- Podczas symulacji można gromadzić średnie blokowe dla danej długości bloku  $t_B$  a następnie obliczać je dla długości  $n \times t_B$  przez zwykłe uśrednianie.
- Wariancja dla danej długości bloku:

$$\sigma(\bar{A}_B) = \frac{1}{n_B} \sum_{b=1}^{n_B} (\bar{A}_B - \langle A \rangle)^2.$$



## MC i MD - metoda średnich blokowych

- Jeżeli  $t_B \gg t_A^c$ , to

$$\sigma^2(\bar{A}_B) \approx (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \frac{t_A^c}{t_B}.$$

- Czas korelacji  $t_A^c$  jest jednak nieznan; wielkość

$$P(t_B) = t_B \frac{\sigma^2(\bar{A}_B)}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

w granicy dużego  $t_B$  ( $t_B \gg t_A^c$ ) zmierza do  $t_A^c$ ; z wykresu  $P$  od  $t_B$  (lub  $1/P$  od  $1/t_B$ ) wyznacza się  $t_A^c$  a więc i oszacowanie błędu  $\bar{A}$ .

- Jeżeli  $P(t_B)$  jest silnie zmienna w granicy długiego czasu, to symulacja jest za krótka.

# MC i MD - metoda średnich blokowych

- Metoda Flyvbjerga-Petersena: niech  $\{A_i\}_{i=1}^L$  będą kolejnymi próbkami wielkości  $A$  (zebranych po ustaleniu się równowagi).
- Gdyby nie korelacja można by użyć zwykłych estymatorów

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A_i,$$

$$\sigma^2(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [A_i - \bar{A}]^2.$$

- Użycie w tych wzorach coraz większych bloków prowadzi do usunięcia korelacji między blokami.

# MC i MD - metoda średnich blokowych

- Dane po transformacji

$$A'_i = 0.5(A_{2i-1} + A_{2i})$$

$$L' = 0.5L$$

nadal dają tę samą średnią.

- Nowa wariancja wynosi:

$$\sigma^2(A') = \langle A'^2 \rangle - \langle A' \rangle^2 \approx \frac{1}{L'} \sum_{i=1}^{L'} A_i'^2 - \bar{A}'^2.$$

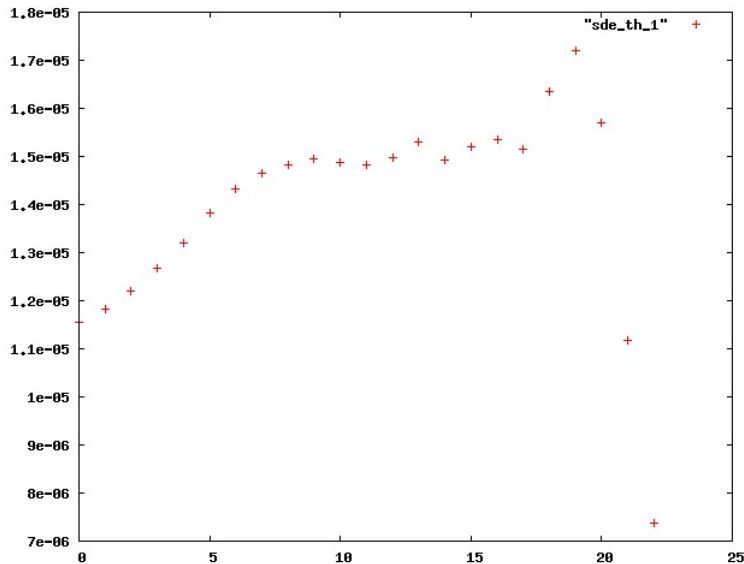
- Powtarzamy tę operację aż

$$\frac{\sigma^2(A')}{L' - 1} \approx \text{const.}$$

- Podobnie można obliczyć wariancję tej wielkości:

$$\sigma^2(A) \approx \frac{\sigma^2(A')}{L' - 1} \pm \sqrt{\frac{2\sigma^4(A')}{(L' - 1)^3}}.$$

## MC i MD - metoda średnich blokowych



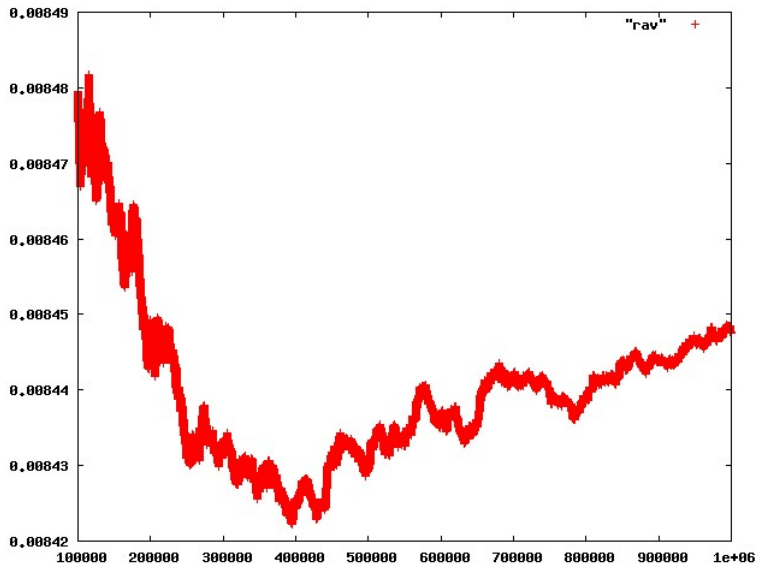
# MC i MD - średnie bieżące

## Średnie bieżące

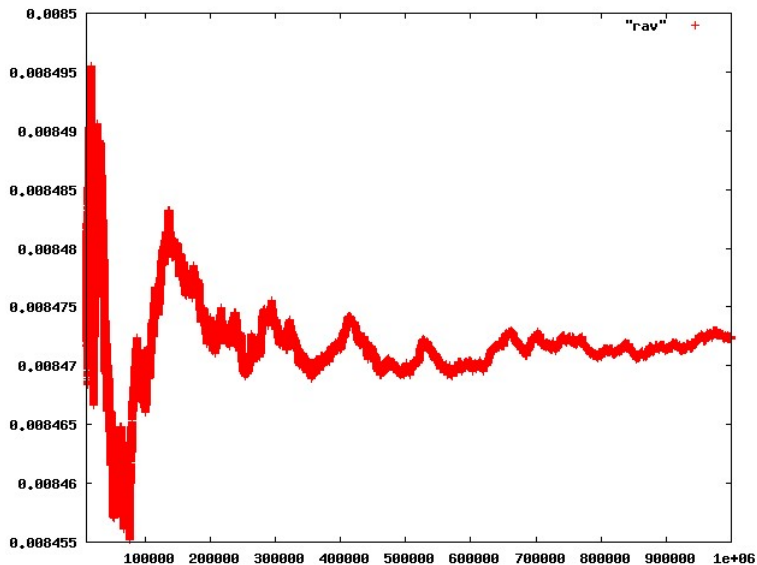
$$\langle A \rangle_n = \sum_{i=1}^n A_i,$$

gdzie  $n \in (1, L)$ .

## MC i MD - średnie bieżące



# Dynamika Monte Carlo



# MC i MD - lista Verleta

- W układzie  $N$  cząstek jest  $N(N - 1)$  oddziaływań i czas potrzebny do obliczenia energii (siły) skaluje się jak  $N^2$  - istnieją algorytmy o skalowaniu  $N^{3/2}$ .
- W symulacji dużego układu jeżeli **obcięcie** oddziaływań (= odległość powyżej której zaniedbujemy oddziaływanie) jest mniejsze niż symulowana objętość  $\Rightarrow$  **wiele cząstek nie daje wkładu do energii cząstki  $i$ .**



## MC i MD - lista Verleta

- **Lista Verleta** - metoda wykluczania oddziaływań cząstek z obliczania energii (siły).
  - definiuje się drugi promień odcięcia  $r_v > r_c$  (o początku w położeniu cząstki  $i$ )
  - przed obliczeniem oddziaływań tworzymy **listę** wszystkich cząstek w promieniu  $r_v$  i obliczamy oddziaływanie cząstki  $i$  tylko z cząstkami z listy
  - następane obliczenie oddziaływań - jeżeli **maksymalne przemieszczenie cząstek jest mniejsze** niż  $r_v - r_c$ , to rozważamy tylko cząstki z listy Verleta (w tym kroku zyskujemy czas - sprawdzanie które atomy są w zasięgu obcięcia zajmuje czas)
  - gdy jedna z cząstek zostaje przemieszczona o więcej niż  $r_v - r_c$  - **aktualizacja listy Verleta**
- Lista Verleta przynosi korzyść gdy zawiera ona znacznie mniej cząstek niż całkowita liczba cząstek w układzie.
- $N^{5/3}$

## MC i MD - suma Ewalda

- Można obecnie symulować układy do  $10^5 - 10^6$  cząstek (układy biologiczne).
- Ważne jest uniknięcie obliczania wszystkich par oddziaływań - szczególnie ważne dla oddziaływań długozasięgowych (obcięcie potencjału nie jest możliwe).
- Przy dyskusji obcięcia uzyskaliśmy

$$U^{tail} = \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} du(r) 4\pi r^2,$$

$u(r)$  musi zanikać szybciej niż  $r^{-3} \Rightarrow$  nie można użyć obcięcia do oddziaływań kulombowskich ( $r^{-1}$ ) i dipolowych ( $r^{-2}$  na dużej odległości).

- Można próbować zaniedbać długozasięgową część potencjału ale występują poważne niedokładności i artefakty.

## MC i MD - suma Ewalda

- Z technik nie zaniedbujących długozasięgowej części oddziaływania najczęściej używana jest suma Ewalda.
- Skalowanie  $N^{3/2}$  - dla dużych układów nadal może to być za dużo (istnieją inne metody).
- Rozważmy  $N$  ładunków punktowych (dodatnich i ujemnych) w sześcianie  $V = L^3$  z periodycznymi warunkami brzegowymi.
- Zakładamy, że cząstki odpychają się na małych odległościach i układ jako całość jest obojętny elektrycznie ( $\sum_i q_i = 0$ ).
- Chcemy obliczyć kumulobowską część potencjału tego układu

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(r_i), \quad \phi(r_i) = \sum'_{j, \mathbf{n}} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}.$$

- $\phi$  - potencjał elektrostatyczny w położeniu cząstki  $i$ ; prim - suma po wszystkich obrazach periodycznych  $\mathbf{n}$  i wszystkich  $j$  z wyjątkiem  $j = i$  jeżeli  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ .

# MC i MD - suma Ewalda

- $\phi$  obliczany zgodnie z tym wzorem - suma jest słabo zbieżna.
- Dla poprawienia zbieżności użyjemy gęstości ładunku (teraz - gęstość jest deltą Diraca).
- Założmy, że każda cząstka  $i$  o ładunku  $q_i$  jest otoczona przez rozmyty rozkład ładunku przeciwnego znaku kasującego dokładnie  $q_i$ .
- Potencjał elektrostatyczny cząstki  $i$  pochodzi od nieekranowanej części  $q_i$  - na dużych odległościach ta część szybko (zależy to od rodzaju rozkładu) dąży do 0.
  - zakładamy rozkład gaussowski
- Wkład do potencjału w punkcie  $r_j$  pochodzący od zbioru ekranowanych ładunków okazuje się łatwy do obliczenia przez sumowanie.
- Nie chcemy jednak obliczać tego potencjału ale potencjał od ładunków punktowych - potrzebna odpowiednia korekta na dodane rozkłady ładunku.

## MC i MD - suma Ewalda

- zbiór ładunków punktowych = zbiór ładunków ekranowanych + potencjał korygujący.
- Są 3 wkłady do potencjału: od ładunku punktowego ( $q_i$ ), od gaussowskiego rozkładu ekranującego ( $-q_i$ ) i od rozkładu kompensującego ( $q_i$ ).
  - aby wykluczyć samo-oddziaływanie nie włączamy żadnego z tych 3 oddziaływań do potencjału w położeniu jonu  $i$
  - korzystne okazuje się pozostawienie potencjału kompensującego i późniejsze poprawienie rezultatu  $\Leftarrow$  rozkład ładunku kompensującego pozostanie ciągły i okresowy - można go przedstawić szeregiem Fouriera
- Jako rozkład ładunku kompensującego przyjmujemy rozkład Gaussa o szerokości  $\sqrt{2/\alpha}$

$$\rho_{Gauss}(r) = -q_i(\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha r^2),$$

$\alpha$  jest ustalane w rozważaniach na temat wydajności obliczeniowej.

## MC i MD - suma Ewalda

$$\begin{aligned}
 U_{Coul} &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp(-k^2/4\alpha) - (\alpha/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}}
 \end{aligned}$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$$

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych

- MD - zespół mikrokanoniczny  $NVE - P$  (pęd).
- MC - zespół kanoniczny  $NVT$ .
  - są **różnice w średnich** statystycznych wyliczonych tymi metodami - przy kilkuset cząstkach są małe i znikają w **granicy termodynamicznej**
- wybór zespołu ma znaczenie przy obliczeniu średnich kwadratowych fluktuacji - istnieją **relacje pomiędzy fluktuacjami** w różnych zespołach.
- Inne zespoły w MD: stałe  $P$ , stałe naprężenie, stałe  $T$ .
- Inne zespoły w MC: izobaryczno-izotermiczny ( $NPT$ ), stałe naprężenie-izotermiczny, wielki kanoniczny ( $\mu VT$ ), mikrokanoniczny ( $NVE$ ), zespół Gibbsa (metoda rozwinięta do badania współistnienia faz).

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC

Procedura sprawdzania poprawności algorytmu MC.

- 1 Wybór rozkładu prawdopodobieństwa  $\mathcal{N}$  do próbkowania - zależy od zespołu statystycznego.
- 2 Nałożenie warunku równowagi szczegółowej  
 $K(o \rightarrow n) = K(n \rightarrow o)$ , gdzie  
 $K(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(o)\alpha(o \rightarrow n)acc(o \rightarrow n)$  jest strumieniem konfiguracji od  $o$  do  $n$ .
- 3 Ustalenie prawdopodobieństwa generowania danej konfiguracji.
- 4 Wyprowadzenie warunku jaki muszą spełniać reguły akceptowania ruchu.

**Zespół kanoniczny NVT** - suma statystyczna:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)],$$

$\Lambda = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$  - długość fali termicznej de Broglie'a (średnia dla gazu doskonałego).



## Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NVT

- Z  $Q$  wynika **prawdopodobieństwo** znalezienia konfiguracji  $\mathbf{r}^N$

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) \sim \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$$

- Rozkład  $\mathcal{N}$  **próbujemy** następująco:

- 1 Losowo wybieramy cząstkę; obliczamy energię  $U(o)$ .
- 2  $\mathbf{r}(o) \rightarrow \mathbf{r}(o) + \Delta(\text{Rand} - 0.5)$ , nowa konfiguracja ma energię  $U(n)$ .
- 3 Przemieszczenie akceptujemy z prawdopodobieństwem

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}). \quad (*)$$

- **Uzasadnienie** algorytmu: prawdopodobieństwo wygenerowania danej konfiguracji jest stałe i niezależne od aktualnej konfiguracji  $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o) = \alpha$

## Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NVT

Podstawienie  $\alpha$  oraz  $\mathcal{N}$  do warunku równowagi szczegółowej daje regułę akceptowania ruchów

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(o)\alpha(o \rightarrow n)acc(o \rightarrow n) &= \mathcal{N}(n)\alpha(n \rightarrow o)acc(n \rightarrow o) \\ \exp[-\beta U(o)]\alpha acc(o \rightarrow n) &= \exp[-\beta U(n)]\alpha acc(n \rightarrow o) \\ \frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} &= \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \end{aligned}$$

Reguła (\*) spełnia powyższą zależność (2 przypadki:  $U(n) > U(o)$  i  $U(o) > U(n)$ ).

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NVE

- Zespół mikrokanoniczny NVE - eksperymenty takie są rzadkie a symulacje MC w takim zespole nie są używane do układów molekularnych.
- Liczby losowe nie występują przy akceptowaniu ruchu - przydatna cecha gdy zachodzi obawa, że generator liczb losowych nie jest wystarczająco dobry lub obliczanie wykładnika  $\exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}$  zabiera wiele czasu.
- Metoda polega na porównywaniu różnicy  $\Delta U = U(n) - U(o)$  dla konfiguracji z energią  $E_D = E - U(o) \geq 0$  ( $E > U(o)$  - ustalona energia całkowita):
  - $\Delta U < 0$  - akceptujemy ruch i zwiększamy  $E_D$  o  $|\Delta U|$
  - $\Delta U > 0$  - sprawdzamy czy  $E_D$  wystarcza by pokryć różnicę energii (zmniejszamy  $E_D$ ), jeśli nie ruch odrzucamy.
- Nie jest to dokładna symulacja NVE - utrzymujemy w przybliżeniu stałą energię potencjalną.

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NPT

## Zespół izobaryczno-izotermiczny NPT.

- NPT - często używany w MC - większość rzeczywistych eksperymentów odbywa się w takich warunkach.
- Pozwala określić równanie stanu nawet gdy wyrażenie na ciśnienie nie może być łatwo wyprowadzone.
- Wygodny w symulacjach układów w sąsiedztwie przejścia fazowego - w stałym ciśnieniu układ może osiągnąć minimum energii swobodnej (w NVT - układ może się nie rozseparować na fazy o różnej gęstości gdy powinien).
- Wyprowadzimy metodę dla układu  $N$  identycznych atomów ( $L = V^{1/3}$ ):

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^L \dots \int_0^L d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)].$$

## Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NPT

- Skalujemy współrzędne  $\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i$ , dla  $i = 1, 2, \dots, N$ :

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)].$$

- Zakładamy, że układ o objętości  $V$  i  $N$  cząstkach jest odizolowany tłokiem od rezerwuaru gazu doskonałego o objętości  $V_0 - V$  i  $M - N$  cząstkach; suma statystyczna jest iloczynem sum pod produktami

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3N} N! (M-N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)].$$

- uwaga - całka dla gazu doskonałego (po  $\mathbf{s}^{M-N}$ ) wynosi jeden; dla gazu doskonałego założyliśmy to samo  $\Lambda$
- Całkowita energia swobodna układów  
 $F^{tot} = -k_B T \ln Q(N, M, V, V_0, T).$

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NPT

- Jeżeli tłok jest swobodny - objętość  $V$  podukładu  $N$  cząstek fluktuuje.
- Najbardziej prawdopodobna objętość minimalizuje energię swobodną  $F^{tot}$ .
- **Gęstość prawdopodobieństwa, że podukład  $N$  cząstek ma objętość  $V$**  (krok trudny do uzasadnienia - objętości nie można zliczać jak cząstek lub poziomów energii)

$$\mathcal{N}(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int \mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L')]}$$

- Granica gdy rozmiar rezerwuaru dąży do nieskończoności tzn.  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $M \rightarrow \infty$ ,  $\frac{M-N}{V_0} \rightarrow \rho$ .
  - w tej granicy mała zmiana objętości małego układu nie zmienia ciśnienia  $P$  dużego układu (jest on więc stabilizatorem ciśnienia)

## Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NPT

- wrażenia na funkcję rozdziału całego układu i  $\mathcal{N}(V)$  upraszczają się:
  - dla  $V/V_0 \rightarrow 0$ :  $(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} (1 - \frac{V}{V_0})^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp(-(M-N)\frac{V}{V_0})$
  - dla  $M - N \rightarrow \infty$ :  $\exp(-(M-N)\frac{V}{V_0}) \rightarrow \exp(-\rho V)$
  - rezewuar zawiera gaz doskonały:  $\rho = \beta P$

$$\mathcal{N}_{N,P,T}(V) = \frac{V^N \exp(-\beta PV) \int \mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta PV') \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L')]}$$

- Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia małego układu w konfiguracji  $\mathbf{s}^N$  i objętości  $V$ :**

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(V; \mathbf{s}^N) &\sim V^N \exp(-\beta PV) \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] = \\ &= \exp\{-\beta[U(\mathbf{s}^N; V) + PV - N\beta^{-1} \ln V]\}. \end{aligned}$$

## Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC - NPT

- Można zastosować metodę Metropolisa do współrzędnych zredukowanych  $\mathbf{s}^N$  i objętości  $V$  ( $V$  traktuje się jak dodatkową współrzędną; musi spełniać te same warunki).
- Jeżeli ruch próbny to  $V' = V + \Delta V$  ( $\Delta V \in [-\Delta V_{max}, +\Delta V_{max}]$  - liczba losowa), to prawdopodobieństwo jego akceptacji wyniesie  

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(\mathbf{s}^N; V') - U(\mathbf{s}^N; V) + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln(V'/V)]\})$$
- Zmienną może być też długość  $L$  lub  $\ln V$ .
- W symulacji należy kontrolować ciśnienie.



# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MC

- **Stałe naprężenie-T**
  - NPT doskonała dla jednorodnych płynów; dla kryształów problemem jest możliwość zmiany symulowanej objętości.
  - Przy symulacji zmiany jednej struktury krystalicznej w drugą - ważne by obszar symulacji dawał wystarczającą swobodę.
  - Wykorzystuje się zamianę współrzędnych - macierz tej operacji może być zmieniana dla utrzymania stałego naprężenia.
- **Wielki zespół kanoniczny  $\mu VT$**  - pozwala otrzymać średnią liczbę cząstek układu jako funkcję warunków zewnętrznych.
  - adsorpcja - ilość materiału zaadsorbowana w zależności od ciśnienia i temperatury rezerwuaru
  - gdyby próbować użyć zespołu mikrokanonicznego (NVE) - czas ustalania się równowagi jest zwykle za długi, trzeba symulować fazę która nas nie interesuje, potrzebny duży układ by powierzchnia międzyfazowa nie wpływała na wyniki
  - równowaga -  $T$  i  $\mu$  substancji adsorbowanej muszą być równe na zewnątrz i wewnątrz adsorbenta
  - rozważając dwa podukłady otrzymuje się odpowiedni rozkład prawdopodobieństwa konfiguracji

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MD

- Problem MD w innych zespołach ma 2 rozwiązania:
  - 1 połączenie MD z ruchami MC
  - 2 modyfikacja równań Lagrange'a
- Najważniejsza i pierwsza historycznie jest MD w stałej temperaturze.
- Warunek stałej temperatury nie jest równoważny stałej energii kinetycznej  $k_B T = m \langle v_\alpha^2 \rangle$ .

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MD

## Ad.1. Termostat Andersena.

- Rozważany układ jest sprzężony z **rezervoarem ciepła** o żądanej temperaturze.
- Sprężenie reprezentują **losowe siły** działające na losowo wybierane cząstki.
- Losowe zderzenia z cząstkami rezerwuaru ciepła można traktować jako **ruchy MC zmieniające energię układu**.
- Pomiędzy zderzeniami odbywa się zwykła dynamika Newtona.
- Zderzenia zapewniają próbkowanie różnych wartości energii zgodnie z **rozkładem Boltzmanna**.
- Parametrem, który trzeba wybrać jest siła sprężenia z rezerwuarem ciepła - opisuje ją **częstość zderzeń losowych**  $\nu$ .
- Jeżeli zderzenia są nieskorelowane czas między zderzeniami ma rozkład Poissona  $P(t; \nu) = \nu e^{-\nu t}$ ;  $\mathbf{P}(t; \nu)dt$  - prawdopodobieństwo, że następne zderzenie zajdzie w czasie  $[t, t + dt]$ .

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MD

## Algorytm Andersena.

- 1 Wybór początkowych położeń i pędów  $\{\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)\}$  i całkowanie równań ruchu dla czasu  $\Delta t$ .
  - 2 Pewną liczbę cząstek wybieramy do zderzeń z rezerwuarem ciepła - prawdopodobieństwo wybrania cząstki w czasie  $\Delta t$  wynosi  $\nu \Delta t$ .
  - 3 Nowe prędkości cząstek wybranych do zderzenia losujemy zgodnie z rozkładem Maxwella-Boltzmannna odpowiadającemu żądanej temperaturze  $T$ .
- Ze względu na zaburzenia prędkości nie można symulować wielkości dynamicznych np. współczynnik dyfuzji zależy od  $\nu$ .
  - Dla uwzględnienia prędkości - algorytm Verleta z prędkością.
  - Energia całkowita ani pęd całkowity nie są zachowane.

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MD

## Ad.2. Termostat Nosé-Hoovera.

- Nosé rozszerzył Lagrangian o dodatkowe sztuczne współrzędne i prędkości.
- Współrzędną oznaczamy  $s$  a  $Q$  związaną z nią efektywną masą; parametr  $L$  ustalimy później.

$$\mathcal{L}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln s.$$

- Można wyprowadzić funkcję rozdziału

$$Q_{Nose} = \frac{1}{N!} \int dp_s ds d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta(E - \mathcal{H}_{Nose})$$

- Po wybraniu  $L = 3N + 1$  średnie w tym zespole stają się równe średnim w zespole kanonicznym NVT.

$$\langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r}) \rangle_{Nose} = \langle A(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \rangle_{NVT}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$$

# Simulacje w różnych zespołach statystycznych - MD

- Z hamiltonianu  $\mathcal{H}_{Nose}$  można wyprowadzić równania ruchu

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2}$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial s} = \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - \frac{L}{\beta} \right) / s$$

- Równania Nosé-Hoovera upraszczają sformułowanie Nosé'go ale nie można wyprowadzić ich z Hamiltonianu.
- Łańcuch Nosé-Hoovera - termostat jest sprzężony z kolejnym termostatem itd.
  - rozwiązuje problem nieergodyczności w oscylatorze harmonicznym (termostat Andersena nie ma tego problemu ale dynamika jest mniej realistyczna)

# Symulacje w różnych zespołach statystycznych - MD

## MD w stałym ciśnieniu (NPT).

- Większość eksperymentów przeprowadzana jest w stałym ciśnieniu a nie objętości np. własności w zależności od składu mieszaniny cieczy.
- Objętość - jest zmienna podobnie do MC.
- Rozszerza się równania ruchu - **manostat** i wprowadza **równanie ruchu dla objętości** zawierające ciśnienie zewnętrzne.
- Ciśnienie wewnętrzne można obliczyć z odpowiedniego wzoru.

# Energia swobodna w symulacjach molekularnych

- Przydatna do obliczeń przejść fazowych pierwszego rodzaju (nieciągłe  $G$ ) ;diagram fazowy.
- Symulacja bezpośrednia - zmieniamy temperaturę lub ciśnienie i czekamy na przejście fazowe.
  - histereza (temperatura topnienia różna od temperatury zamarzania np. agar)  $\Leftarrow$  fazy rozdziela duża bariera energii swobodnej
  - bariera zależy od międzyfazowej energii swobodnej, która rośnie z powierzchnią międzyfazową
  - do symulacji bezpośredniej trzeba przygotować układ z powierzchnią międzyfazową lub wyeliminować ją całkowicie
  - współistniejące fazy bez powierzchni międzyfazowej można studiować np. metodą zespołu Gibbsa (metoda załamuje się gdy jedna z faz staje się tak gęsta, że nie może wymieniać cząstek).
- Potrzebne metody obliczania energii swobodnych.



# Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

- II zasada termodynamiki - w równowadze entropia osiąga maksimum (w układzie zamkniętym o energii  $E$ , objętości  $V$  i  $N$  cząstkach) - można wyprowadzić warunki równowagi
  - dla stałych  $NVT$  energia swobodna Helmholtza  $F := E - TS$  osiąga minimum w stanie równowagi
  - dla  $NPT$  - energia swobodna Gibbsa  $G = F + PV$
- Aby dowiedzieć się która faza jest stabilna trzeba porównać ich energie swobodne  $F_\alpha$  i  $F_\beta$  - jednak z symulacji nie można uzyskać energii swobodnej (ani entropii)
  - wielkości te nie są średnimi funkcji współrzędnych przestrzeni fazowej układu ale zależą od dostępnej objętości przestrzeni fazowej dla danego układu (wielkości termiczne).

- $F$  związana jest z kanoniczną funkcją rozdziału

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) = -k_B T \ln \left( \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\Lambda^{dN} N!} \right)$$

## Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

- Nie jest dziwne, że wielkości termicznych nie można uzyskać z symulacji - w eksperymentach też nie można ich mierzyć.
- Eksperymenty mierzą pochodne energii swobodnej:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{NT} = -P, \quad \left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T}\right)_{VN} = E \quad (*)$$

- Aby obliczyć energię swobodną ze wzoru (\*) trzeba całkować (**całkowanie termodynamiczne**) po drodze odwracalnej na płaszczyźnie V-T, łączącej dany stan ze stanem o znanej energii swobodnej.
- Znana jest energia swobodna: gazu doskonałego i kryształu harmonicznego w niskiej temperaturze.
- Przykład całkowania termodynamicznego: obliczenie energii swobodnej cieczy z gazem doskonałym jako stanem odniesienia (wykorzystuje się równanie stanu).

# Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

- W symulacjach komputerowych sytuacja jest analogiczna.
  - nie trzeba koniecznie osiągnąć stanu gazu doskonałego ale stan wystarczająco rzadki aby energia swobodna była wyznaczona dokładnie (z rozwinięcia współczynnika ściśliwości  $PV/(Nk_B T)$ )
  - do całkowania nie trzeba używać fizycznej drogi (takiej którą można odtworzyć w eksperymencie) - każdy parametr energii potencjalnej może być zmienną
- Załóżmy, że energia potencjalna  $U$  zależy liniowo od parametru  $\lambda$  tak, że  $U_I = U(\lambda = 0)$  jest energią potencjalną układu odniesienia (o energii swobodnej znanej analitycznie lub numerycznie) a  $U_{II} = U(\lambda = 1)$  energią potencjalną rozważanego układu.

$$U(\lambda) = (1 - \lambda)U_I + \lambda U_{II} = U_I + \lambda(U_{II} - U_I)$$

## Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

$$\begin{aligned}
 Q(N, V, T, \lambda) &= \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\lambda)] \Rightarrow \\
 \left( \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{N, V, T} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q(N, V, T, \lambda) = \\
 &= -\frac{1}{\beta Q(N, V, T, \lambda)} \frac{\partial Q(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} = \\
 &= \frac{\int d\mathbf{r}^N (\partial U(\lambda) / \partial \lambda) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\lambda)]} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}
 \end{aligned}$$

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (*),$$

gdzie średnia po zespole statystycznym  $\left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$  może być wyznaczona z symulacji.

# Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

- $U(\lambda)$  nie musi być liniowa, wystarczy różniczkowalność i spełnienie warunków brzegowych.
- Interpolacja liniowa jest jednak korzystna - znamy znak  $\partial^2 F / \partial \lambda^2$  (nierówność Gibbsa-Bogoliubowa)

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} = -\beta \{ \langle (U_{II} - U_I)^2 \rangle_\lambda - \langle U_{II} - U_I \rangle_\lambda^2 \} \leq 0$$

- wniosek -  $\partial F / \partial \lambda$  nie może wzrastać z  $\lambda$  (można sprawdzić poprawność symulacji)
- We wzorze (\*) całkowanie numeryczne.
  - czasem liniowość  $U(\lambda)$  może prowadzić do osobliwości dla  $\lambda \rightarrow 0$

# Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

- Sztuczne całkowanie termodynamiczne - częste w obliczaniu różnicy w energii swobodnej podobnych cząstek np. w modelowaniu biomolekularnym oblicza się wpływ podstawienia na siłę wiązania molekuly z enzymem (np. przekształca się  $-H$  w  $-CH_3$ ).
- Jest to metoda statyczna - seria symulacji równowagowych; istnieje podobna metoda dynamiczna - dla MD, polega na adiabaticznej zmianie hamiltonianu (tak wolnej że entropię można przyjąć za stałą).

# Energia swobodna - całkowanie termodynamiczne

**Przykład - równowagowy efekt izotopowy (EIE - equilibrium isotope effect).**

- EIE definiujemy jako stosunek stałych równowagi lżejszego ( $l$ ) i cięższego ( $h$ ) izotopu

$$EIE = \frac{K_l}{K_h} = \frac{Q_l^{(p)}/Q_l^{(r)}}{Q_h^{(p)}/Q_h^{(r)}} = \frac{Q_h^{(r)}/Q_h^{(p)}}{Q_l^{(r)}/Q_l^{(p)}}$$

- Interpolując (w najprostszy sposób - liniowo) masy izotopów

$$m_i(\lambda) = (1 - \lambda)m_i^{(r)} + \lambda m_i^{(p)},$$

dzięki całkowaniu termodynamicznemu zachodzi

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \exp \left[ -\beta \int_0^1 \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} d\lambda \right]$$

## Energia swobodna - metoda Widoma

- **Metoda Widoma** (wkładania cząstki) - metoda wyznaczania potencjału chemicznego (np. istotny w teorii przejść fazowych), dokładnie nadmiarowego potencjału chemicznego tzn. różnicy między  $\mu$  układu a  $\mu$  gazu doskonałego.
- Dla układu  $N$  cząstek  $a$ :

$$\mu_a = \left( \frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{PTN_{b \neq a}} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{VTN_{b \neq a}} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_a} \right)_{VEN_{b \neq a}}$$

- Będziemy rozważać układ jednoskładnikowy (opuszczamy indeks  $a$ )  $N$  cząstek w sześcianie  $V = L^d$  w stałej temperaturze  $T$ .
- Skalując współrzędne  $\mathbf{s}^N = \mathbf{r}^N / L$

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N, L)]$$



# Energia swobodna - metoda Widoma

- Energia swobodna

$$\begin{aligned}
 F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left( \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \right) - \\
 &\quad - k_B T \ln \left\{ \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N, L)] \right\} = \\
 &= F_{id}(N, V, T) + F_{ex}(N, V, T)
 \end{aligned}$$

- $F_{id}$  - energia swobodna gazu doskonałego,  $F_{ex}$  - nadmiarowa energia swobodna.
- Dla dużego  $N$  pochodną  $\partial F / \partial N$ :

$$\mu = -k_B T \ln(Q_{N+1}/Q_N)$$

$$\begin{aligned}
 \mu &= -k_B T \ln \left( \frac{V/\Lambda^d}{N+1} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int d\mathbf{s}^{N+1} \exp[-\beta U(\mathbf{s}^{N+1}, L)]}{\int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N, L)]} \right\} = \\
 &= \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex}.
 \end{aligned}$$

Uzadanie:  $\partial \ln Q_N / \partial N = (\ln Q_{N+1} - \ln Q_N) / ((N+1) - N)$

# Energia swobodna - metoda Widoma

- Aby obliczyć  $\mu_{ex}$  rozdzielamy energię potencjalną układu  $N + 1$  cząstek na energię  $N$  cząstkowego układu  $U(\mathbf{s}^N)$  i energię oddziaływania  $(N + 1)$ -ej cząstki z resztą układu

$$\Delta U = U(\mathbf{s}^{N+1}) - U(\mathbf{s}^N),$$

wtedy

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \int d\mathbf{s}_{N+1} \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_N$$

- $\langle \dots \rangle_N$  - średnia po zespole kanonicznym  $N$ -cząstek - próbkowanie zwykłą metodą Metropolis'a.

# Energia swobodna - metoda Widoma

- Ze względu na całkę postępujemy następująco:
  - przeprowadzamy symulację NVT MC dla  $N$  cząstek
  - w czasie symulacji z dużą częstością generujemy losowo współrzędną  $\mathbf{s}_{N+1}$  (jednorodnie na sześcianie jednostkowym)
  - dla tej współrzędnej obliczamy  $\exp(-\beta\Delta U)$  - wartości te uśredniamy
- Obliczmy więc średnią związaną z włożeniem dodatkowej cząstki do układu ale nigdy nie akceptujemy tego zdarzenia.
- Dobra metoda używana dla cieczy atomowych i prostych molekularnych.

# Energia swobodna - metoda Benetta

**Metoda nakładających się dystrybucji (Bennett)** - metoda mierzenia różnic energii swobodnej.

- Rozważmy dwa  $N$  cząstkowe układy 0 i 1 o funkcjach rozdziału  $Q_0$  i  $Q_1$ , dla wygody zakładając tą samą objętość  $V$  obu układów.
- Różnicę energii swobodnej  $\Delta F = F_1 - F_0$ :

$$\Delta F = -k_B T \ln(Q_1/Q_0) = -k_B T \ln \left\{ \frac{\int ds^N \exp[-\beta U_1(\mathbf{s}^N)]}{\int ds^N \exp[-\beta U_0(\mathbf{s}^N)]} \right\}$$

- Przy próbkowaniu konfiguracji układu 1, dla każdej konfiguracji można obliczyć energię potencjalną układu 0 ( $U_0(\mathbf{s}^N)$ ) i dalej różnicę  $\Delta U = U_1(\mathbf{s}^N) - U_0(\mathbf{s}^N)$ .
- Użyjemy tej informacji do stworzenia histogramu (wykresu) mierzącego gęstość prawdopodobieństwa dla  $\Delta U$  - oznaczmy ją  $p_1(\Delta U)$ .

## Energia swobodna - metoda Benetta

- Prawdopodobieństwo znalezienia układu 1 w konfiguracji  $\mathbf{s}^N$ , w której energia potencjalna układów 1 i 0 różnią się o  $\Delta U$

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1},$$

$q_1 = \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U_1(\mathbf{s}^N)]$  - konfiguracyjna część funkcji rozdziału.

- $\delta$  pozwala zamienić w czynniku Boltzmanna  $U_1$  na  $U_0 + \Delta U$
- Relacja między prawdopodobieństwami

$$\begin{aligned} p_1(\Delta U) &= \frac{\int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta(U_0 + \Delta U)] \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1} = \\ &= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta \Delta U) \frac{\int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U_0) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_0} = \\ &= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta \Delta U) p_0(\Delta U) \end{aligned}$$

# Energia swobodna - metoda Benetta

- $p_0(\Delta U)$  - gęstość prawdopodobieństwa znalezienia różnicy energii  $\Delta U$  gdy próbkujemy konfiguracje układu 0.
- Różnica energii swobodnych  $\Delta F = -k_B T \ln(q_1/q_0)$  z poprzedniego równania spełnia  

$$\ln p_1(\Delta U) = \beta(\Delta F - \Delta U) + \ln p_0(\Delta U)$$
- Aby otrzymać  $\Delta F$  wygodnie jest zdefiniować funkcje  

$$f_0(\Delta U) = \ln p_0(\Delta U) - \frac{\beta\Delta U}{2}$$

$$f_1(\Delta U) = \ln p_1(\Delta U) + \frac{\beta\Delta U}{2}$$
 takie, że  

$$f_1(\Delta U) = f_0(\Delta U) + \beta\Delta F.$$
- Po zmierzeniu  $f_0$  i  $f_1$  w symulacjach dla układu 0 i 1 przybliża się je wielomianami różniącymi się tylko stałą, która daje oszacowanie  $\Delta F$ .

# Energia swobodna - metoda Benetta

- Nie jest konieczne aby istniał przedział wartości  $\Delta U$ , gdzie zarówno  $f_0$  jak i  $f_1$  mogą być zmierzone - jednak gdy takie nakładanie nie występuje dokładność metody jest zwykle słaba.
- Metodą tą można oszacować **potencjał chemiczny**:
  - 1 - układ  $N$  oddziaływających cząstek, 0 - układ  $N - 1$  oddziaływających cząstek i jedna cząstka gazu doskonałego
  - różnica energii swobodnych między tymi układami to  $\mu_{ex}$  i

$$\beta\mu_{ex} = f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U)$$

- Metoda Widoma załamuje się przy wysokich gęstościach, gdy energia jest na tyle wysoka, że  $\exp(-\beta\Delta U)$  jest zaniedbywalne - metoda Bennetta może pomóc.

## Energia swobodna - inne metody

- Potrzebne są specjalne metody do problemu przechodzenia przez barierę.
- Są to: obliczenie różnicy energii między dwoma stanami (fazami, konfiguracjami) lub obliczenie energii swobodnej układu, którego nie można doprowadzić do równowagi zwykłymi metodami ponieważ energia swobodna posiada wiele wysokich barier.
- Wysokich barier nie można symulować konwencjonalnie bo prawdopodobieństwo osiągnięcia szczytu bariery dzięki spontanicznej fluktuacji jest znikome.



## Energia swobodna - histogramy wielokrotne

- Histogramy wielokrotne (metoda stosunku akceptacji) - gdy występuje duża luka pomiędzy  $f_0$  i  $f_1$  można wykonać dodatkowe symulacje pośrednie.
- Otrzymujemy sekwencję funkcji  $f_0, f_1, \dots, f_n$  takich, że kolejne funkcje nakładają się.
- Energie swobodne dodajemy  $\Delta F_{0,1} + \Delta F_{1,2} + \Delta F_{n-1,n}$ .
- Przy prostej implementacji błędy statystyczne cząstkowych  $\Delta F$  sumują się kwadratowo w końcowym rezultacie.
- Jedną z metod zapobiegania propagacji błędów - znalezienie samo-uzgadniającego się estymatora dla histogramów bez zakładania formy funkcyjnej.
- Równania na  $Z_i$  rozwiązuje się przez samougodnienie.
- Faktycznie można obliczyć jedynie stosunki, więc można przyjąć np.  $Z_1$  za stałą.
- $\Delta F = -k_B T \ln(Z_n/Z_1)$ .

## Energia swobodna - metoda stosunku akceptacji

- W metodzie stosunku akceptacji (Bennet) - estymacja różnicy energii swobodnej dwóch układów (0 i 1) z symulacji dla układu 0 i układu 1.
- Wychodzimy od równości

$$\begin{aligned} \frac{Q_0}{Q_1} &= \frac{Q_0 \int \mathbf{r}^N w(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta(U_0 + U_1)]}{Q_1 \int \mathbf{r}^N w(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta(U_0 + U_1)]} = \\ &= \frac{\langle w \exp(-\beta U_0) \rangle_1}{\langle w \exp(-\beta U_1) \rangle_0} \quad (*) \end{aligned}$$

- Jaki wybór  $w$  daje najmniejszy błąd statystyczny dla  $\beta\Delta F = \ln(Q_0/Q_1)$  ?

$$\beta\Delta F = \ln \langle w \exp(-\beta U_0) \rangle_1 - \ln \langle w \exp(-\beta U_1) \rangle_0$$

- Błąd statystyczny - minimalizujemy wariancję po prawej stronie powyższego równania ( $n_0, n_1$  - liczba próbek):

$$w = \frac{\text{constant}}{(Q_0/n_0) \exp(-\beta U_1) + (Q_1/n_1) \exp(-\beta U_0)}$$

# Energia swobodna - metoda stosunku akceptacji

- Wstawiając  $w$  do (\*)

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{\langle \{1 + \exp[\beta(U_0 - U_1 + C)]\}^{-1} \rangle_1}{\langle \{1 + \exp[\beta(U_1 - U_0 - C)]\}^{-1} \rangle_0} \exp(\beta C),$$

gdzie  $\exp(\beta C) := \frac{Q_0 n_1}{Q_1 n_0}$ .

- Używając funkcji Fermiego-Diraca  $f(x) = \frac{1}{1 + \exp(\beta x)}$

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{\langle f(U_0 - U_1 + C) \rangle_1}{\langle f(U_1 - U_0 - C) \rangle_0} \exp(\beta C). \quad (**)$$

- Wybór  $C = \ln \frac{Q_0 n_1}{Q_1 n_0}$  zakłada znajomość  $\frac{Q_0}{Q_1}$  ale praktycznie wartość  $C$  ustala się naczemj.

- Założmy, że uzyskaliśmy numeryczne estymacje  $\langle f(U_0 - U_1 + C) \rangle_1$  i  $\langle f(U_1 - U_0 - C) \rangle_0$  dla pewnego przedziału wartości  $C$ :

$$\langle f(U_0 - U_1 + C) \rangle_1 = \frac{1}{n_1} \sum_m f_m(U_0 - U_1 + C)$$

$$\langle f(U_1 - U_0 - C) \rangle_0 = \frac{1}{n_0} \sum_{m'} f_{m'}(U_1 - U_0 - C)$$

sumy - po wszystkich konfiguracjach próbkowanych w MC.

# Energia swobodna - metoda stosunku akceptacji

- Podstawiając powyższe i (\*\*\*) do równania na  $\beta\Delta F$

$$\beta\Delta F = \ln \frac{\sum_1 f(U_0 - U_1 + C)}{\sum_0 f(U_1 - U_0 - C)} - \ln \frac{n_1}{n_0} + \beta C.$$

- Z drugiej strony z definicji

$$\beta\Delta F = -\ln \frac{n_1}{n_0} + \beta C.$$

- Równania te będą takie same gdy

$$\sum_m f(U_0 - U_1 + C) = \sum_{m'} f(U_1 - U_0 - C).$$

- W praktyce:  $C$  jest parametrem, który należy zmieniać do uzyskania powyższej równości.

## Energia swobodna - *umbrella sampling*

- Wydaje się, że znajomość jednego z rozkładów  $p_{0,1}(\Delta U)$  wystarcza do otrzymania  $\Delta F$  - całkując obustronnie po  $\Delta U$  równanie

$$p_1(\Delta U) = p_0(\Delta U) \exp[\beta(\Delta F - \Delta U)],$$

otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta U p_1(\Delta U) = \exp(\beta\Delta F) \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta U p_0(\Delta U) \exp(-\beta\Delta U)$$

$$1 = \exp(\beta\Delta F) \langle \exp(-\beta\Delta U) \rangle_0$$

lub

$$\exp(-\beta\Delta F) = \langle \exp(-\beta\Delta U) \rangle_0$$

- Równanie powyższe znajduje zastosowanie do układów 0 i 1, które są zbyt różne.

## Energia swobodna - *umbrella sampling*

- Ograniczenie wynika z faktu, że często największy wkład do średniej  $\langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_0$  pochodzi z rejonu przestrzeni konfiguracji, gdzie  $p_0(\Delta U)$  jest bardzo małe a  $\exp(-\beta \Delta U)$  bardzo duże  $\Rightarrow$  duży błąd statystyczny.
- Dokładniejsze oszacowanie  $\Delta F$  daje *umbrella sampling* - **idea** - próbkowanie części przestrzeni konfiguracyjnej dostępnej dla układów 1 i 0 w pojedynczej symulacji.
- Modyfikacja łańcucha Markowa generującego konfiguracje przez zastąpienie czynnika Boltzmanna nieujemną wagą  $\pi(\mathbf{r}^N)$ .
- W tym wypadku

$$\langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_0 = \frac{\int d\mathbf{r}^N \pi(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta U_1(\mathbf{r}^N)] / \pi(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N \pi(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta U_0(\mathbf{r}^N)] / \pi(\mathbf{r}^N)}$$

## Energia swobodna - *umbrella sampling*

- Wprowadzając  $\langle \dots \rangle_\pi$ :

$$\langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_0 = \frac{\langle \exp(-\beta U_1) / \pi \rangle_\pi}{\langle \exp(-\beta U_0) / \pi \rangle_\pi}$$

- $\pi(\mathbf{r}^N)$  powinno mieć znaczące wartości w rejonach przestrzeni konfiguracyjnej próbkowanej przez układy 0 i 1 - własność ta odpowiada za nazwę.
- Chcielibyśmy zdefiniować  $\pi$  tak, aby wystarczyła jedna symulacja - jednak lepiej jest przeprowadzić pewną ilość symulacji w częściowo nakładających się obszarach.
- Zdefiniujemy parametr  $\Phi$  - miarę położenia danej konfiguracji pomiędzy układami 0 i 1 (np. energia).
- Oznaczmy średnią wartość  $\Phi$  w układzie 1 przez  $\Phi_{max}$  a w układzie 0 przez  $\Phi_{min}$ .

## Energia swobodna - *umbrella sampling*

- Przedział  $\Phi_{max} - \Phi_{min} =: \Delta\Phi$  próbujemy w  $n$  symulacjach *umbrella sampling* - najlepszy wybór  $n$  to taki, który próbkuje  $\Delta\Phi$  w najkrótszym czasie.
- Symulując przedział  $\Delta\Phi/n$  o stałej dyfuzji  $D_\Phi$  to czas charakterystyczny próbkowania tego przedziału wynosi  $\tau_n = \frac{(\Delta\Phi/n)^2}{D_\Phi}$ .
- Czas całkowity  $\tau_{tot} = n\tau_n = \frac{(\Delta\Phi)^2}{nD_\Phi}$  maleje ze wzrostem  $n$ .
- Rozważaliśmy  $\Phi$  ale liczy się też czas próbkowania innych współrzędnych, co ogranicza wartość  $n$ .
- *Umbrella sampling* jest bardzo ogólną techniką i jej wydajność bardzo zależy od wyboru  $\pi$  (co zwykle jest trudne).



# Metody kwantowe - PIMC & PIMD

PIMC - Path Integral Monte Carlo

PIMD - Path Integral Molecular Dynamics

- Pozwalają w zjawiskach symulowanych klasycznie uwzględnić efekty kwantowe.
- Ciekły He - nadciekłość nie ma klasycznego odpowiednika.
- Efekty izotopowe (klasycznie część kinetyczna funkcji rozdziału kasuje się w średniej i żadna własność nie zależy od mas cząstek).
- Elektron -  $1/2000$  masy protonu - wiązanie wodorowe, powłoki solwatacyjne jonów.
- Zjawiska magnetyczne - kwantowy charakter spinów.
- Temperatura  $0K$  - do badania stanów podstawowych inne metody kwantowe MC (VMC - wariacyjna metoda MC).

# Metody kwantowe - PIMC & PIMD

W fizyce kwantowej **propagator**  $\mathcal{K}$  dany jest następującym wyrażeniem:

$$\mathcal{K}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') = U(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = \langle \mathbf{x} | U(t, t') | \mathbf{x}' \rangle$$

gdzie  $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$ .

Zachodzą relacje:  $\psi(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{x}', t') K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') d\mathbf{x}'$  oraz  $\psi(t) = U(t)\psi(0)$ .

które w postaci zdyskretyzowanej (discretized path integral representation, DPI) przyjmuje postać

$$\mathcal{K}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \prod_{j=1}^{DN} \left( \frac{m_j P}{2\pi i \hbar \tau} \right)^{P/2} \right] \int d\mathbf{x}^2 \dots \int d\mathbf{x}^P$$

$$\times \exp \left[ \frac{iP}{2\hbar\tau} \sum_{n=1}^P \sum_{j=1}^{DN} m_j \left( x_j^{n+1} - x_j^n \right)^2 - \frac{i\tau}{\hbar P} \sum_{n=1}^P V(\mathbf{x}^n) \right].$$

## Metody kwantowe - PIMC &amp; PIMD

Funkcja podziału w reprezentacji położeniowej:

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} = \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{n} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{n} \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \int d\mathbf{x} \psi_{\mathbf{n}}^* e^{-\beta \hat{H}} \psi_{\mathbf{n}} = \\
 &= \sum_{\mathbf{n}} \int d\mathbf{x} \langle \mathbf{x} | \mathbf{n} \rangle \hat{\rho} \langle \mathbf{n} | \mathbf{x} \rangle = \int d\mathbf{x} \langle \mathbf{x} | \hat{\rho} | \mathbf{x} \rangle = \\
 &= \int d\mathbf{x}^1 \int d\mathbf{x}^2 \dots \int d\mathbf{x}^P \prod_{n=1}^P \langle \mathbf{x}^n | e^{-\beta \hat{H}/P} | \mathbf{x}^{n+1} \rangle, \quad \mathbf{x}^{P+1} = \mathbf{x}^1,
 \end{aligned}$$

skąd wynika następująca postać **operatora gęstości**:

$$\hat{\rho} = [e^{-\beta \hat{H}/P}]^P.$$

**Przybliżenie wysokotemperaturowe/prymitywne** - jeżeli  $\beta/P \ll 1$ , to ze wzoru Bakera-Campbella-Haudorffa wynika:

$$e^{-\beta \hat{H}/P} = e^{-\beta \hat{V}/(2P)} e^{-\beta \hat{T}/P} e^{-\beta \hat{V}/(2P)} + \mathcal{O}((\beta/P)^3)$$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{x}^n | e^{-\beta \hat{H}/P} | \mathbf{x}^{n+1} \rangle = e^{-\beta V(\mathbf{x}^n)/(2P)} \langle \mathbf{x}^n | e^{-\beta \hat{T}/P} | \mathbf{x}^{n+1} \rangle e^{-\beta V(\mathbf{x}^n)/(2P)}.$$

## Metody kwantowe - PIMC &amp; PIMD

Rozwinięcie  $|\mathbf{x}^n\rangle$  w reprezentacji pędowej daje z pomocą wzoru Lie-Trottera

$$Q = \lim_{P \rightarrow \infty} Q_P^{DPI},$$

$$Q_P^{DPI} = \left[ \prod_{j=1}^{DN} \left( \frac{m_j P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{P/2} \right] \int d\mathbf{x}^1 \dots \int d\mathbf{x}^P \\ \times \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{P}{2\hbar^2\beta^2} \sum_{n=1}^P \sum_{j=1}^{DN} m_j \left( x_j^{n+1} - x_j^n \right)^2 + \frac{1}{P} \sum_{n=1}^P V(\mathbf{x}^n) \right] \right\}.$$

Porównując z  $\mathcal{K}(\mathbf{x}, \mathbf{x})$  -  $Q$  jest całką po trajektoriach po orbicie periodycznej z czasem zespolonym  $\tau^* = -i\beta\hbar$   
 $[U(t) = \exp(-iHt/\hbar), \rho(\beta) = \exp(-\beta H) \Rightarrow \rho(\beta) = U(-i\beta\hbar)].$

## Metody kwantowe - PIMC &amp; PIMD

Transformata Fouriera pozwala zamienić całkowanie po położeniach na całkowanie po pędach i wykonać je:

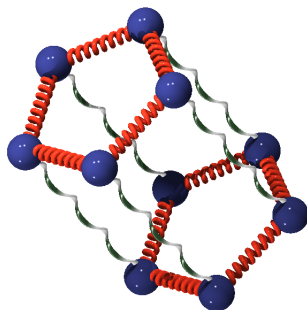
$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{x}^n | e^{-\beta \hat{T}/P} | \mathbf{x}^{n+1} \rangle &= \langle \mathbf{x}^n | e^{-\frac{\beta}{P} \sum_{j=1}^{DN} \hat{p}_j^2 / (2m_j)} | \mathbf{x}^{n+1} \rangle \\
 &= \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{DN}} e^{i \sum_{n=1}^P \frac{\mathbf{p}(\mathbf{x}^n - \mathbf{x}^{n+1})}{\hbar}} e^{-\frac{\beta\hbar}{P} \sum_{j=1}^{DN} \hat{p}_j^2 / (2m_j\hbar)} \\
 &= \prod_{j=1}^{DN} \left( \frac{m_j P}{2\pi\hbar^2 \beta} \right)^{P/2} \exp \left[ \sum_{n=1}^P \sum_{j=1}^{DN} \frac{m_j P (\mathbf{x}^n - \mathbf{x}^{n+1})^2}{2\hbar^2 \beta} \right]
 \end{aligned}$$

# Metody kwantowe - PIMC & PIMD

Potencjał efektywny:

$$\Phi(\mathbf{x}^1, \dots, \mathbf{x}^P) = \frac{P}{2\hbar^2\beta^2} \sum_{n=1}^P \sum_{j=1}^{DN} m_j \left(x_j^{n+1} - x_j^n\right)^2 + \frac{1}{P} \sum_{n=1}^P V(\mathbf{x}^n)$$

$$\Phi(\mathbf{x}^1, \dots, \mathbf{x}^P) = \Phi_K(\mathbf{x}^1, \dots, \mathbf{x}^P) + \Phi_V(\mathbf{x}^1, \dots, \mathbf{x}^P).$$



# Metody kwantowe - PIMC & PIMD

- Interpretacja potencjału efektywnego (duże i małe  $P$ )
- Naturalny krok czasowy (wielkość przemieszczenia, time step)
  - Krok kinetyczny  $\sigma = \sqrt{\frac{\hbar^2 \beta}{2mP}}$  ( $\exp(-\frac{2mP}{2\hbar^2 \beta} x^2) = \exp(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma^2})$ ).
  - Krok potencjalny

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Rodzaje ruchów:

- Ruchy całego łańcucha (whole chain moves)
- Jednoelementowe ruchy typu klasycznego (classical single slice moves)
- Wieleelementowe ruchy typu klasycznego (classical multi slice moves)
- Jednoelementowe ruchy typu cząstki swobodnej (free particle single slice moves)
- Wieleelementowe ruchy typu cząstki swobodnej (free particle multi slice moves ;staging algorithm)



# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Ruchy wieloelementowe są konieczne:

Gdy wielkość łańcucha rośnie zastosowanie tylko ruchów jednoelementowych spowoduje, że układ będzie poruszał się coraz wolniej przez przestrzeń konfiguracyjną.

Rozważając równanie dyfuzji Smoluchowskiego dochodzi się do wniosku, że dyfuzja środka masy  $\mathbf{c}$  jest następująca:

$$\langle(\delta\mathbf{c})^2\rangle = \frac{1}{P^2}\langle(\delta\mathbf{r})^2\rangle \leq \frac{A}{P^3}.$$

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Jednoelementowe ruchy typu klasycznego:

- Wybierz losowo jeden element łańcucha.
- Wygeneruj nowe położenie zgodnie z dystrybucją jednorodną:

$$x_k^{new} = x_k + [2 * rand() + 1] * \Delta.$$

- Akceptacja ruchu

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[\Phi(n) - \Phi(o)]\}).$$

- Powtórzyć poprzednie kroki  $P$  razy (cykl - sweep).
- Oblicz estymatory żądanych wielkości.

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Jednoelementowe ruchy typu cząstki swobodnej:

- Wybierz losowo jeden element łańcucha.
- Wygeneruj nowe położenie zgodnie z dystrybucją jednorodną:

$$N(x, \sigma) = N((x_{k-1} + x_{k+1})/2, \sqrt{\hbar^2 \beta / (2mP)})$$

$$\begin{aligned} \alpha(o \rightarrow n) &= \exp\{-\beta\Phi_K(n)\} = \\ &\exp\{-mP/2\hbar^2\beta[\dots + (x_{k-1} - x_k^{new})^2 + (x_k^{new} - x_{k+1})^2 + \dots]\} \propto \\ &\exp\{-1/2[\frac{x_k^{new} - (x_{k-1} + x_{k+1})/2}{\sigma}]^2 + \dots\} \end{aligned}$$

- Akceptacja ruchu

$$\begin{aligned} acc(o \rightarrow n) &= \frac{N(n)\alpha(n \rightarrow o)}{N(o)\alpha(o \rightarrow n)} = \frac{\exp\{-\beta\Phi(n)\} \exp\{-\beta\Phi_K(o)\}}{\exp\{-\beta\Phi(o)\} \exp\{-\beta\Phi_K(n)\}} \\ &= \frac{\exp\{-\beta\Phi_V(n)\}}{\exp\{-\beta\Phi_V(o)\}} = \frac{\exp[-(\beta/P)V(\mathbf{x}_K^{new})]}{\exp[-(\beta/P)V(\mathbf{x}_K)]}. \end{aligned}$$

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

- Powtórzyć poprzednie kroki  $P$  razy (cykl - sweep).
- Oblicz estymatory żądanych wielkości.
- Dla dużego  $P$  potencjał  $V/P$  staje się bardzo mały oraz  $x_{k-1} \approx x_{k+1} \approx x_k$ , więc prawie wszystkie ruchy próbne są akceptowane.
- Nowe  $x_k$  nie zależy od starego.

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Wieloelementowe ruchy typu cząstki swobodnej:

- Wybierz losowo fragment łańcucha  $x_1, x_2, \dots, x_j, x_{j+1}$ .
- Wygeneruj nowe położenie zgodnie z rozkładem:

$$\begin{aligned} \alpha(o \rightarrow n) &= \exp\{-\beta\Phi_K(x_1, x_2, \dots, x_j, x_{j+1}, \dots, x_P)\} \\ &= \exp\{-mP/2\hbar^2\beta[\dots + (x_1 - x_2^{new})^2 + (x_2^{new} - x_3^{new})^2 + \\ &\quad + (x_j^{new} - x_{j+1})^2 + \dots]\} \end{aligned}$$

Powyższy wielowymiarowy rozkład normalny można zdiagnozować i przedstawić następująco

$$\alpha(o \rightarrow n) = -\frac{mP}{2\hbar^2\beta} \frac{1}{j} (x_1 - x_{j+1})^2 - \frac{mP}{2\hbar^2\beta} \sum_{k=2}^j \left(\frac{k}{k-1}\right) u_k^2,$$

gdzie  $\sigma_k^2 = \frac{k-1}{k} \frac{\hbar^2\beta}{mP} = 2\frac{k-1}{k}\sigma^2$ .

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

- Akceptacja ruchu

$$\begin{aligned}
 acc(o \rightarrow n) &= \frac{N(n)\alpha(n \rightarrow o)}{N(o)\alpha(o \rightarrow n)} = \frac{\exp\{-\beta\Phi(n)\} \exp\{-\beta\Phi_K(o)\}}{\exp\{-\beta\Phi(o)\} \exp\{-\beta\Phi_K(n)\}} \\
 &= \frac{\exp\{-\beta\Phi_V(n)\}}{\exp\{-\beta\Phi_V(o)\}} = \frac{\exp\{-\beta\Phi_V(x_1, x_2^{new}, \dots, x_j^{new}, \dots, x_P)\}}{\exp\{-\beta\Phi_V(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_P)\}} \\
 &= \frac{\exp\{-(\beta/P)[V(\mathbf{x}_2^{new}) + V(\mathbf{x}_3^{new}) + \dots + V(\mathbf{x}_j^{new})]\}}{\exp\{-(\beta/P)[V(\mathbf{x}_2) + V(\mathbf{x}_3) + \dots + V(\mathbf{x}_j)]\}}.
 \end{aligned}$$

- Długość segmentu  $j$  wybiera się tak aby prawdopodobieństwo zaakceptowania ruchu wynosiło 40 – 50%.
- Powtórzyć poprzednie kroki  $P$  razy i obliczyć estymatory.

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Staging transformation:

$$\exp\left\{-\frac{mP}{2\hbar^2\beta}[(x_1 - x_2)^2 + (x_2 - x_3)^2 + \dots + (x_j - x_{j+1})^2]\right\}$$

$$(a - x)^2 + \frac{1}{n}(x - b)^2 = \frac{n+1}{n}\left[x - \frac{na+b}{n+1}\right]^2 + \frac{1}{n+1}(a-b)^2 \quad \Rightarrow$$

$n = 1$ :

$$(x_1 - x_2)^2 + (x_2 - x_3)^2 = \frac{2}{1}\left[x_2 - \frac{x_1 + x_3}{2}\right]^2 + \frac{1}{2}(x_1 - x_3)^2 = 2u_2^2 + \frac{1}{2}(x_1 - x_3)^2$$

$$u_2 = x_2 - x_2^*, \quad x_2^* = \frac{x_1 + x_3}{2}.$$

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

 $n = 2:$ 

$$\frac{1}{2}(x_1 - x_3)^2 + (x_3 - x_4)^2 = \frac{3}{2} \left[ x_3 - \frac{x_1 + 2x_4}{3} \right]^2 + \frac{1}{3}(x_1 - x_4)^2 = \frac{3}{2} u_3^2 + \frac{1}{3}(x_1 - x_4)^2$$

$$u_3 = x_3 - x_3^*, \quad x_3^* = \frac{x_1 + 2x_4}{3}.$$

...

 $n = j$ 

$$\begin{aligned} \frac{1}{j-1}(x_1 - x_j)^2 + (x_j - x_{j+1})^2 &= \frac{j}{j-1} \left[ x_j - \frac{x_1 + (j-1)x_{j+1}}{j} \right]^2 \\ &+ \frac{1}{j}(x_1 - x_{j+1})^2 = \frac{j}{j-1} u_j^2 + \frac{1}{j}(x_1 - x_{j+1})^2 \end{aligned}$$

$$u_j = x_j - x_j^*, \quad x_j^* = \frac{x_1 + (j-1)x_{j+1}}{j}.$$



## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Podsumowując:

$$\begin{aligned} & \exp\left\{-\frac{mP}{2\hbar^2\beta} \sum_{k=1}^j (x_k - x_{k+1})^2\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{mP}{2\hbar^2\beta j} (x_1 - x_{j+1})^2 - \frac{mP}{2\hbar^2\beta} \sum_{k=2}^j \frac{k}{k-1} u_k^2\right\} \\ &= A \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{k=2}^j \left(\frac{u_k}{\sigma_k}\right)^2\right\}, \end{aligned}$$

gdzie

$$\sigma_k = \left[\frac{\hbar^2\beta}{mP} \frac{k-1}{k}\right]^{1/2},$$

$$u_k = x_k - x_k^*, \quad x_k^* = \frac{x_1 + (k-1)x_{j+1}}{k} \quad (k=2, \dots, j).$$

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Przekształcenie odwrotne:

$$x_k = u_k + \frac{x_1 + (k-1)x_{k+1}}{k}$$

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Estymatory energii:

- **Estymator termodynamiczny** - bezpośrednie różniczkowanie funkcji rozdziału:

$$Q_r = C[\beta^{-DNP/2}] \int d\mathbf{r}^1 \dots \int d\mathbf{r}^P \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{P}{2\beta^2} \sum_{n=1}^P \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^n)^2 + \frac{1}{P} \sum_{n=1}^P V(\mathbf{r}^n) \right] \right\},$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Q_r}{\partial \beta} \approx \frac{DNP}{2\beta} + \left\langle -\frac{P}{2\beta^2} \sum_{n=1}^P \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^n)^2 + \frac{1}{P} \sum_{n=1}^P V(\mathbf{r}^n) \right\rangle.$$

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

- Estymator wirialny:

Zamiana zmiennych  $\mathbf{x} \equiv \mathbf{r}/\sqrt{\beta}$ :

$$Q_r = C \int d\mathbf{x}^1 \dots \int d\mathbf{x}^P \exp \left\{ -\frac{P}{2} \sum_{n=1}^P \sum_{i=1}^N m_j (\mathbf{x}_i^{n+1} - \mathbf{x}_i^n)^2 - \frac{\beta}{P} \sum_{n=1}^P V(\beta^{1/2} \mathbf{x}^n) \right\}.$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \log Q_r}{\partial \beta} \simeq \frac{1}{P} \left\langle \sum_{n=1}^P \frac{d\{V[\beta^{1/2} \mathbf{x}^n]\beta\}}{d\beta} \right\rangle \\ &\simeq \frac{1}{P} \left\langle \sum_{n=1}^P \frac{d\{V[(\beta + \Delta\beta)^{1/2} \beta^{-1/2} \mathbf{r}^n](\beta + \Delta\beta)\}}{d\Delta\beta} \right\rangle \end{aligned}$$

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

**Estymator wirialny z usuniętym ruchem środka masy:**  
 Zmiana współrzędnych  $\mathbf{y}^s \equiv \mathbf{r}^s - \mathbf{r}^1$ ,  $s = 2, \dots, P$  i następnie  
 podstawienie  $\mathbf{x} \equiv \mathbf{y}/\sqrt{\beta}$  daje

$$\begin{aligned}
 Q_r = & C[\beta^{-DNP/2}] \int d\mathbf{r}^1 \int d\mathbf{y}^2 \dots \int d\mathbf{y}^P \\
 & \times \exp\left\{-\beta\left[\frac{P}{2\beta^2} \sum_{i=1}^N m_i \left( (\mathbf{y}_i^2)^2 + \sum_{s=2}^{P-1} (\mathbf{y}_i^{s+1} - \mathbf{y}_i^s)^2 + (\mathbf{y}_i^P)^2 \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{1}{P} \left( V(\mathbf{r}^1) + \sum_{s=2}^P V(\mathbf{r}^1 + \mathbf{y}^s) \right) \right]\right\},
 \end{aligned}$$

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

$$\begin{aligned}
 Q_r &= C[\beta^{-DN/2}] \int d\mathbf{r}^1 \int d\mathbf{x}^2 \dots \int d\mathbf{x}^P \\
 &\times \exp\left\{-\frac{P}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left( (\mathbf{x}_i^2)^2 + \sum_{s=2}^{P-1} (\mathbf{x}_i^{s+1} - \mathbf{x}_i^s)^2 + (\mathbf{x}_i^P)^2 \right) \right. \\
 &\left. + \frac{\beta}{P} \left( V(\mathbf{r}^1) + \sum_{s=2}^P V(\mathbf{r}^1 + \beta^{1/2} \mathbf{x}^s) \right) \right\},
 \end{aligned}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Q_r}{\partial \beta} \simeq \frac{DN}{2\beta} + \frac{1}{P} \left\langle \sum_{n=1}^P \frac{d\{V[\mathbf{r}^1 + \beta^{1/2} \mathbf{x}^n]\beta\}}{d\beta} \right\rangle$$

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Postępując analogicznie dla kolejnych elementów łańcucha i uśredniając

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \log Q_r}{\partial \beta} \simeq \frac{DN}{2\beta} + \frac{1}{P} \left\langle \sum_{n=1}^P \frac{d\{V[\mathbf{r}^C + \beta^{1/2} \mathbf{x}^n] \beta\}}{d\beta} \right\rangle \\ &\simeq \frac{DN}{2\beta} + \frac{1}{P} \left\langle \sum_{n=1}^P \frac{d\{V[\mathbf{r}^C + (\beta + \Delta\beta)^{1/2} \beta^{-1/2} (\mathbf{r}^n - \mathbf{r}^C)](\beta + \Delta\beta)\}}{d\Delta\beta} \right\rangle, \end{aligned}$$

gdzie  $\mathbf{r}_i^C = \sum_{s=1}^P \mathbf{r}_i^s / P$ .

Procedura ta usuwa ruch środka masy redukując błąd statystyczny.

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Przykład oscylator harmoniczny:

$$\langle E \rangle = \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \beta \omega - 1} \right)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega}{\exp(\beta \omega) - 1} = \frac{1}{\beta} \implies \langle E \rangle \simeq \frac{1}{\beta} \quad (\omega \beta \ll 1)$$

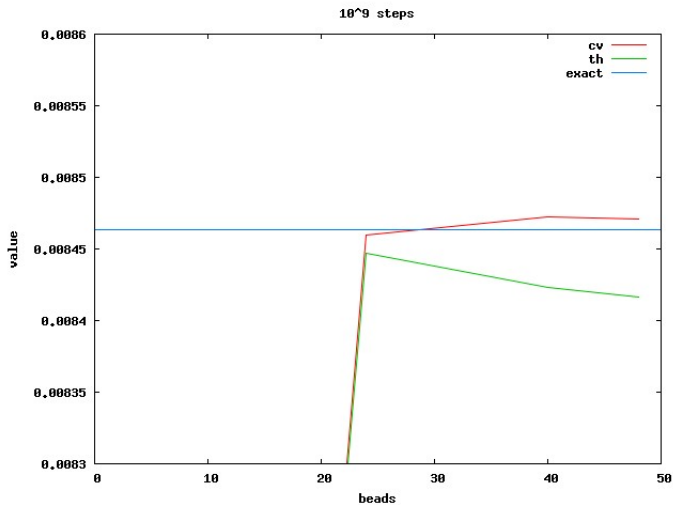
$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \omega \quad (\omega \beta \gg 1)$$

Krok kinetyczny:  $\sigma = \sqrt{\frac{\hbar^2 \beta}{2mP}}$

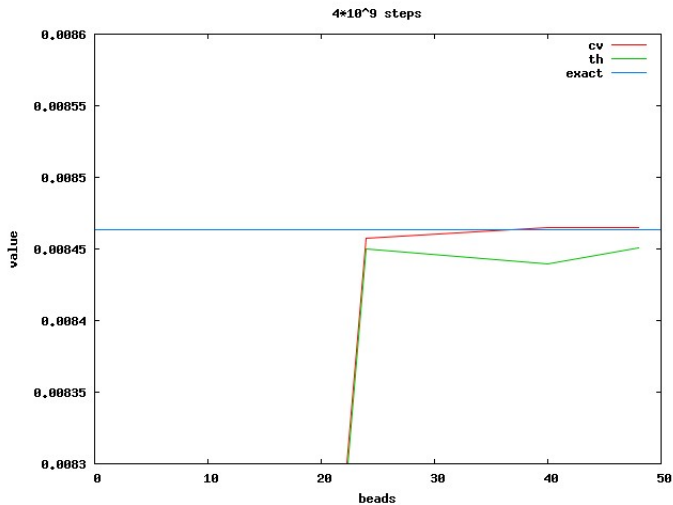
Krok potencjalny:  $\exp(-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 x^2) = \exp(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma^2}) \Rightarrow \sigma = \frac{1}{\omega \sqrt{m\beta}}$



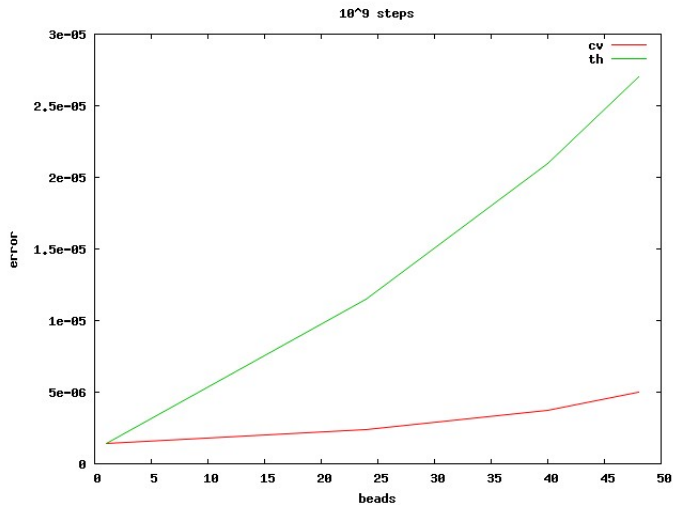
## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC



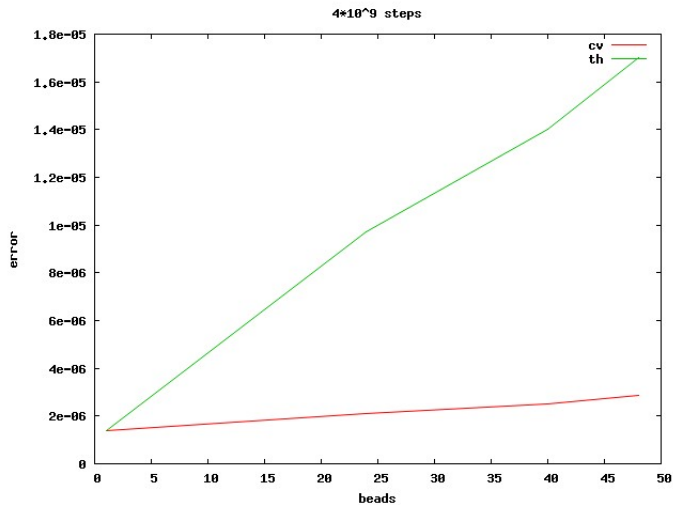
## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC



## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC



## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC



# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

## Zastosowania PIMC:

- PIMC jest metodą obliczania wielkości równowagowych w zespole kanonicznym.
- Kwantowe ciecze i ciała stałe (oddziaływania van der Waalsa) - układy zawierające lekkie jądra w niskich temperaturach wykazują efekty kwantowe w zakresie od reżimu kwaziklasycznego (np. stały  $Ar$ ) do silnie kwantowego (np. nadciekły  $He$ )
  - przejścia fazowe z efektami izotopowymi np. stały  $H_2$ ;
  - transfer elektronów i protonów (częste w reakcjach biochemicznych)
  - dynamika klastrów wody;
  - kondensacja Bose'go-Einsteina (symulacja kondensacji  $^3He$  - duży sukces PIMC)
  - przesunięcie izotopowe stałej sieci w stałym  $^{20}Ne \rightarrow ^{22}Ne$  - obliczone z dużą dokładnością
  - łatwe do porównania z danymi eksperymentalnymi (rozkład energii kinetycznej w rozpraszaniu neutronów, pojemność cieplna w funkcji temperatury)

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

- Solwatowane elektrony (jedno z pierwszych zastosowań)
  - modyfikacja struktury rozpuszczalnika
  - zmiana mobilności elektronu
  - fotochemia (hydratowany elektron - kluczowy układ przejściowy w fotochemii w roztworze)
  - przejścia metal-dielektryk obserwowane w amoniakalnych roztworach metali alkalicznych

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

- Klastry; ważne z powodu umiejscowienia pomiędzy molekułami a ciałami stałymi np. wykazują zachowania analogiczne do przejść fazowych ale są wystarczająco małe do badania na tym samym poziomie dokładności mikroskopowej jak molekuly.
  - badano efekt skończonego rozmiaru w przejściach fazowych układów kwantowych np. przejście  ${}^4\text{He}$  do nadciekłości w przypadku klastrow (64 i 128 atomów) jest dostępne do badań eksperymentalnych i symulacyjnych
  - pokazane zostało obniżenie temperatury przejść fazowych dla  $\text{H}_2$  (para),  $\text{D}_2$ ,  $\text{Ne}$
  - klastry - temperatura zamarzania jest różna od temperatury topnienia - pomiędzy tymi temperaturami istnieje równowaga pomiędzy formami typu ciecz i ciało stałe
  - klastry wysępujące jako ciało stałe (liczby magiczne) - minimum globalne PES jest dobrze odseparowane od innych minimów
  - wzrost energii kinetycznej związany z kwantową dekolalizacją
  - klastery z różnymi izotopami - lżejszy na powierzchni

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

- Adsorpcja; jedno z pierwszych zagadnień to adsorpcja helu na graficie - symulacje potwierdziły eksperymentalne diagramy fazowe; adsorpcja w strukturach porowatych - zeolity.
- Reakcje chemiczne (stałe szybkości reakcji chemicznych i ogólniej procesów kwantowych, równowagi, efekty izotopowe).

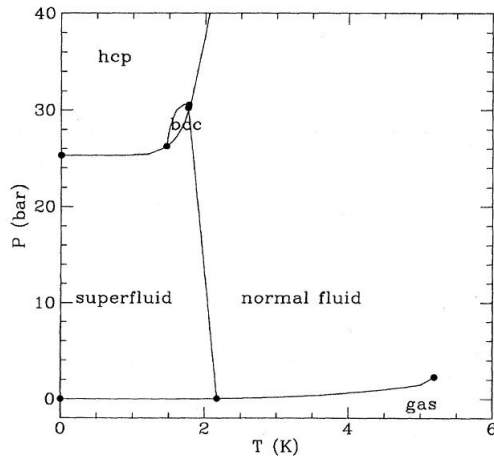


# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Więcej o nadciekłości:

- $^3\text{He}$  (fermion) i  $^4\text{He}$  (bozon) - nadciekłość; funkcja rozdziału musi brać pod uwagę symetrię.
- Potencjał podobny do Lennarda-Jonesa.
- $\text{He}$  pod ciśnieniem swojej pary jest ciekły nawet w temperaturze  $0\text{K}$  - ruchy w punkcie zerowym wystarczają do zniszczenia kryształu.
- Nadciekłość to makroskopowy efekt kwantowy - atomy są zdelokalizowane więc nierozróżnialność cząstek staje się bardzo ważna.
- $^4\text{He}$  - poniżej  $2.17\text{K}$  obracając powoli cylinder z  $\text{He}$  pozostaje on w spoczynku; przepływ przez kapilary bez tarcia.

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

FIG. 2. The phase diagram of  $^4\text{He}$ .

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

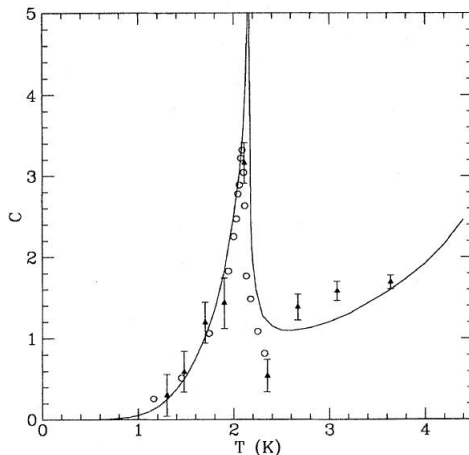


FIG. 11. The specific heat of  $^4\text{He}$ : solid line, experiment at saturated vapor pressure (Wilks, 1967); triangles with error bars, PIMC calculations (Ceperley and Pollock, 1986); open circles, Feynman-Kikuchi model with  $20^3$  sites (Elser, 1984).

## Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Funkcja rozkładu radialnego.

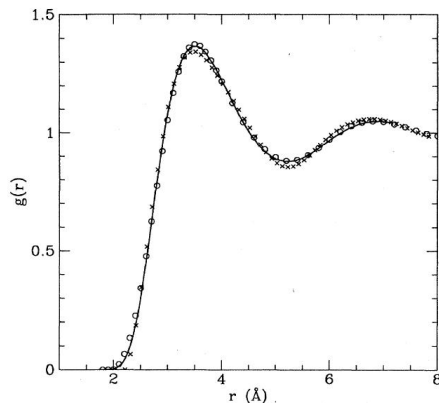


FIG. 16. The low-temperature pair-correlation function of liquid helium at the saturated vapor pressure density of  $0.02182 \text{ atoms } \text{\AA}^{-3}$ : solid line, PIMC calculation at 1.21 K;  $\circ$ , neutron-scattering measurement of Sears (1979) at 1.38 K;  $\times$ , x-ray scattering of Robkoff and Hallock (1981) at 1.38 K.

# Kwantowa dynamika Monte Carlo - PIMC

Czynnik struktury (wyznaczany np. przez dyfrakcję neutronów) - transformata Fouriera funkcji korelacji funkcji rozkładu radialnego.

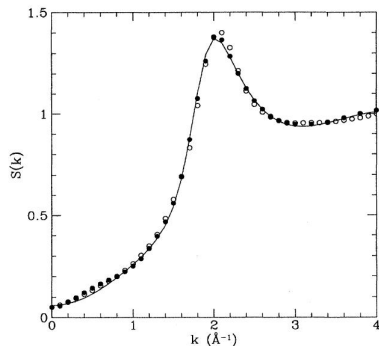


FIG. 18. The structure factor at 1.38 K and saturated vapor pressure: solid line, as calculated by PIMC; ●, measured by neutron scattering (Sears *et al.*, 1979); ○, measured by x-ray scattering (Robkoff and Hallock, 1981).

# Dygresja - dwie metody z teorii struktury elektronowej

# Wariacyjna metoda Monte Carlo (VMC) i dyfuzyjna metoda Monte Carlo (DMC)

- Wariacyjna i dyfuzyjna metoda Monte Carlo - są to metody oparte na funkcji falowej; są one metodami chemii kwantowej.
- Służą one jako wzorce dla innych metod.
- Uzupełniają one mniej wymagającą metodę DFT dając dokładniejsze rezultaty i głębsze zrozumienie fizyki korelacji elektronowej.
- Algorytmy tych metod są wewnętrznie **równoległe** i pozwalają badać układy z nawet ponad **1000** elektronów.

# Wariacyjna metoda Monte Carlo (VMC) i dyfuzyjna metoda Monte Carlo (DMC)

- Metoda **VMC** - po raz pierwszy zastosowana do ciekłego  $^4\text{He}$  (McMillan, 1965).
- Metoda **DMC** - w wersji ze stałymi węzłami (fixed-node) po raz pierwszy zastosowana do gazu elektronowego (Ceperley, Alder, 1980).
- **Techniki minimalizacji wariancji** do optymalizacji próbnych funkcji falowych - Umrigar, Wilson, Wilkins, 1988.
- Czas potrzebny do wyznaczenia energii z daną dokładnością w obydwu metodach skaluje się jak  $N^3$ .



# Wariacyjna metoda Monte Carlo (VMC) i dyfuzyjna metoda Monte Carlo (DMC)

- Dla małych układów **DMC** osiąga **dokładność chemiczną** tzn.  $1\text{kcal/mol} \approx 0.04\text{eV/molekuła}$ . Metoda ta korzystnie skaluje się z wielkością układu - dokładność nie spada zbyt szybko z  $N$ ; aby osiągnąć dużą dokładność potrzebne są dokładne funkcje falowe ale stochastyczna ich generacja powoduje, że rezultaty symulacji są wolne od błędów skończonej bazy.
- W metodzie VMC jakość wyników jest całkowicie zdeterminowana przez jakość wybranej próbnej funkcji falowej.
- Obydwie metody najlepiej nadają się do obliczeń energii ze względu na korzystną **własność zerowej wariancji** - gdy funkcja próbna zbliża się do dokładnej (stanu podstawowego lub wzbudzonego) fluktuacje statystyczne energii zbliżają się do zera.

# Wariacyjna metoda Monte Carlo (VMC) i dyfuzyjna metoda Monte Carlo (DMC)

- Metody te nie są tak dobre dla stanów wzbudzonych ale mimo to są stosowane z sukcesem do obliczania wielu własności stanów wzbudzonych atomów, molekuł i ciał stałych.

# Wariacyjna metoda Monte Carlo

- Opiera się na zasadzie wariacyjnej;  $\Psi_T$  - funkcja próbna.
- $\Psi_T$ ,  $\nabla\Psi_T$  - muszą być ciągłe tam, gdzie potencjał ma wartość skończoną.
- Całki  $\int \Psi_T^* \Psi_T$ ,  $\int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T$  oraz  $\int \Psi_T^* \hat{H}^2 \Psi_T$  muszą istnieć (ostatnia zapewnia, że wariancja energii będzie skończona).
- Zasada wariacyjna daje ograniczenie górne na energię stanu podstawowego:

$$E_V = \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \geq E_0.$$

- Aby zastosować algorytm Metropolis'a przedstawiamy  $E_V$  w postaci

$$E_V = \frac{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 [\Psi_T(\mathbf{R})^{-1} \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R})] d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \geq E_0.$$

# Wariacyjna metoda Monte Carlo

- Z powyższego wzoru wynika, że próbkujemy przestrzeń konfiguracyjną zgodnie z prawdopodobieństwem

$$|\Psi_T(\mathbf{R})|^2 / \int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}.$$

- Energia lokalna w każdym z tych punktów jest dana przez

$$E_L = \Psi_T(\mathbf{R})^{-1} \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}).$$

- Ostatecznie średnia energia z symulacji wynosi

$$E_V \approx \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M E_L(\mathbf{R}_m).$$

# Wariacyjna metoda Monte Carlo

- Ruchy próbne otrzymuje się zwykle z rozkładu Gaussa o początku w aktualnej pozycji danej cząstki.
- Inne wielkości niż energia także mogą być wyrażone jako  $3N$ -wymiarowe całki.
- Można obniżyć wariancję z jaką oblicza się daną wielkość modyfikując estymator tak, aby wartość oczekiwana pozostała niezmienną.

# Dyfuzyjna metoda Monte Carlo

- Jest to metoda rozwiązywania równania Schrödingera z urojonym czasem

$$-\partial_t \Phi(\mathbf{R}, t) = (\hat{H} - E_T) \Phi(\mathbf{R}, t),$$

gdzie  $t$  jest rzeczywistą zmienną mierzącą czas urojony.

- Zasada wariacyjna dla funkcji o ustalonej powierzchni węzłowej - jeżeli energia DMC dla danego obszaru ograniczonego powierzchnią węzłową (identyfikowaną zmienną  $\alpha$ ) wynosi  $E_0^\alpha$  to

$$E_0^\alpha \geq E_0,$$

gdzie  $E_0$  jest energią (ściłą) stanu podstawowego. Jeżeli powierzchnia węzłowa funkcji próbnej  $\Psi_T(\mathbf{R})$  jest taka sama jak dokładnego stanu podstawowego, to zachodzi równość powyższych energii.

# Dyfuzyjna metoda Monte Carlo

- “Twierdzenie kafelkowe” (tiling theorem) - stany podstawowe wszystkich obszarów należą do tej samej klasy (zdefiniowanej przez równoważność ze względu na permutacje  $\mathcal{P}\mathbf{R}$ ); w każdym obszarze jest takie same prawdopodobieństwo.
- Definiując funkcję  $f(\mathbf{R}, t) = \Phi(\mathbf{R}, t)\Psi(\mathbf{R})$  oraz prędkość dryftu

$$\mathbf{v}_D(\mathbf{R}) = \nabla \ln |\Psi_T(\mathbf{R})| = \Psi_T(\mathbf{R})^{-1} \nabla \Psi_T(\mathbf{R}),$$

z równanie Schrödingera z urojonym czasem przyjmuje postać

$$-\partial_t f(\mathbf{R}, t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{R}, t) + \nabla \cdot [\mathbf{v}_D(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, t)] + [E_L(\mathbf{R}) - E_T] f(\mathbf{R}, t).$$

# Dyfuzyjna metoda Monte Carlo

- Odpowiednie równanie całkowe jest następujące

$$f(\mathbf{R}, t + \tau) = \int \tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) f(\mathbf{R}', t) d\mathbf{R}',$$

gdzie zmodyfikowana funkcja Greena

$$\tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \equiv \Psi_T(\mathbf{R}) G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_T(\mathbf{R}')^{-1}.$$

$$G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = \langle \mathbf{R} | \exp(-\tau(\hat{H} - E_T)) | \mathbf{R}' \rangle$$

- W przybliżeniu krótkiego czasu

$$\tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \approx G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) G_b(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau),$$

$$G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = (2\pi\tau)^{-3N/2} \exp \left[ -\frac{[\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \tau \mathbf{v}_D(\mathbf{R}')]^2}{2\tau} \right],$$

$$G_b(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = \exp\{-\tau[E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}') - 2E_T]/2\}.$$



# Dyfuzyjna metoda Monte Carlo

- Prędkość dryftu  $\mathbf{v}_D(\mathbf{R})$  powoduje przemieszczanie się "walkerów" w kierunku wzrastającego  $|\Psi_T|$ . Także zawsze, gdy "walker" zbliża się do powierzchni węzłowej  $\mathbf{v}_D$  rośnie i oddala go od tej powierzchni.
- Funkcja Greena jest przybliżona zatem czasem następuje przekroczenie powierzchni węzłowej.
- Przebieg symulacji poprawia akceptacja z użyciem poniższego prawdopodobieństwa

$$\begin{aligned}
 p_{\text{accept}}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}') &= \min \left[ 1, \frac{G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) G_b(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})^2}{G_d(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}, \tau) G_b(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_T(\mathbf{R}')^2} \right] \\
 &= \min \left[ 1, \frac{G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_T(\mathbf{R})^2}{G_d(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R}')^2} \right].
 \end{aligned}$$

# Dyfuzyjna metoda Monte Carlo

- Rezultatem metody DMC w opisaney wersji jest rozkład opisany dystrybucją  $f(\mathbf{R}, t)$ .
- Energia obliczana jest z użyciem tak zwanego estymatora mieszanego

$$E_D = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_T \rangle} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int f(\mathbf{R}, \tau) E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int f(\mathbf{R}, \tau) d\mathbf{R}} \approx \frac{1}{M} \sum_m E_L(\mathbf{R}_m).$$

# Dyfuzyjna metoda Monte Carlo

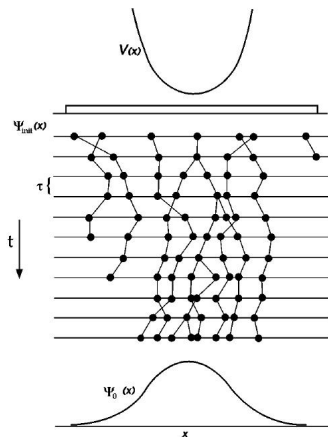


FIG. 2. Illustration of the walker evolution in the diffusion Monte Carlo (DMC) method. The example shows a one-dimensional problem in which a single particle is confined by a potential well  $V(x)$ . The initial walker distribution samples a uniform  $\Psi_{\text{init}}$ . As the imaginary-time propagation proceeds, the distribution converges towards the ground state  $\Psi_0$ . Note the occasional disappearance of walkers in the region of high potential energy and the proliferation around the potential

# Algorytm DMC

- 1 Wygenerowanie zbiorów położeń początkowych zgodnie z pewną dystrubucją początkową (zwykle z  $|\Psi_T|^2$  używając VMC). Obliczyć ich energie lokalne.
- 2 Obliczyć prędkość dryftu  $\mathbf{v}_D$  każdego “walkera”.
- 3 Jeżeli  $\tau$  jest krokiem czasowym nowe położenie oblicza się według wzoru

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}' + \chi + \tau \mathbf{v}_D(\mathbf{R}'),$$

gdzie  $\chi$  jest 3D-wymiarowym wektorem liczb losowych o rozkładzie normalnym (o średniej zero i wariancji  $\tau$ ).

- 4 Sprawdzić, czy “walker” przekroczył powierzchnię węzłową (przez sprawdzenie znaku funkcji próbnej) - gdy tak się stało wraca się do poprzedniego położenia.
- 5 Akceptacja ruchu z prawdopodobieństwem  $p_{accept}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}')$ .

# Algorytm DMC

- 1 Obliczenie liczby kopii (ok.  $10^2 - 10^3$ ), które kontynuują symulację

$$M_{new} = INT(\eta + \exp\{-\tau[E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}') - 2E_T]/2\}),$$

gdzie  $\eta$  - liczba losowa o rozkładzie jednorodnym na przedziale  $[0, 1]$ .

- Drugi czynnik mniejszy niż 1 - "walker" kontunuuje ewolucję z prawdopodobieństwem  $P$ ; jeżeli jest większy lub równy 1 - kontynuacja + tworzenie w tym samym miejscu nowego walkera z prawdopodobieństwem  $P - 1$ .
- 2 Zachować wielkości, którymi się interesujemy (np. średnie  $E_L$  ze zbioru "walkerów").
  - 3 Po początkowym rozgrzaniu symulacji kroki 2 – 7 powtarzać do uzyskania wystarczająco małego błędu. Wartość  $E_T$  jest co pewien czas dostosowywana tak, aby utrzymać średnią ilość "walkerów" według wzoru

$$E_T \leftarrow E_T - C_E \ln(M_{act}/M_{ave}),$$

gdzie  $C_E$  jest dodatnią stałą kontrolującą szybkość osiągnięcia zakładanej liczby  $M_{ave}$ .

## Funkcje próbne metod VMC i DMC

- Obliczenie funkcji próbnej jest najbardziej wymagającym etapem metod VMC i DMC. Zatem muszą być one zarówno dokładne i łatwe do obliczenia.
- Używa się funkcji typu **Slatera-Jastrowa** (pojedynczy wyznacznik Slatera pomnożony przez całkowicie symetryczny czynnik korekcyjny Jastrowa, który optymalizuje się).

$$\Psi(\mathbf{X}) = e^{J(\mathbf{X})} D(\mathbf{X}),$$

$$\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}.$$

- Wyznacznik Slatera otrzymywany jest zwykle z metod LDA lub HF.
- Jednowyznacznikowa postać funkcji jest zwykle wystarczająca.

# Funkcje próbne metod VMC i DMC

- Czynniki Jastrowa zawiera zwykle człony jedno- i dwu-ciałowe

$$J(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^N \chi(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N u(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j),$$

$u$  opisuje korelację międzyelektronową a  $\chi$  - korelację elektron-jądro.

- Zwykle ze zmiennych usuwa się spin i zapisuje funkcję próbną z iloczynem wyznaczników z orbitalami o spinie w dół i w górę

$$\Psi(\mathbf{R}) = e^{J(\mathbf{R})} D^\uparrow(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_\uparrow}) D^\downarrow(\mathbf{r}_{N_\uparrow+1}, \dots, \mathbf{r}_N).$$

- Korzyść - z obliczeniowego punktu widzenia lepiej jest mieć dwa mniejsze wyznaczniki niż jeden duży.

# VMC i DMC - zastosowania

- Energia kohezji ciał stałych.
- Gaz elektronowy (malejąca gęstość: paramagnetyk  $\rightarrow$  ferromagnetyk  $\rightarrow$  kryształ Wignera).
- Relatywistyczny gaz elektronowy (poprawki perturbacyjne do energii oddziaływania).
- Energia wymiany i korelacji (można użyć w funkcjonalach metody DFT).
- Rozpraszanie Comptona w *Li* i *Si*.
- Stały wodór.
- Klastry (w tym fullereny).
- Stany wzbudzone.



# VMC i DMC - pseudopotencjały

- Koszt obliczeń gwałtownie wzrasta z liczbą atomową: od  $Z^{5.5}$  (Ceperley, 1986) do  $Z^{6.5}$  (Hammond, Reynolds, Lester, 1987).
- Dla ciężkich jąder krok czasowy powinien być zmniejszony (z jądrami o dużym  $Z$  związana jest mała skala długości dla wariacji funkcji w pobliżu jądra); istnieją dość skuteczne sposoby przyspieszania symulacji.
- Fluktuacje energii lokalnej w pobliżu jądra stają się duże, gdyż energia potencjalna oraz kinetyczna są duże.
- Wiele własności (np. wiązania, niskoenergetyczne wzbudzenia) zależy od elektronów walencyjnych - można użyć **pseudopotencjałów** do usunięcia elektronów rdzenia i efektywnego zmniejszenia liczby atomowej.
  - Wprowadzamy pewien błąd ale efektywność obliczeń bardzo wzrasta.

## VMC i DMC - pseudopotencjały

- W teoriach takich jak HF i DFT funkcja falowa = wyznacznik orbitali, które można podzielić na orbitale **rdzenia** i **walencyjne**.
  - Si:  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2]$ ; 3s i 3p biorą udział w wiązaniach chemicznych, zatem są to orbitale walencyjne.
- Idea: stworzyć potencjał efektywny opisujący łączne działanie jądra i elektronów rdzenia na elektrony walencyjne.
- W praktyce robi się to osobno dla stanów o różnych orbitalnych momentach pędu.
- Pseudopotencjał dla danego atomu  $V_i^{ps}(r)$  dzieli się na część **lokalną**  $V_i^{ps}(r)$  (taką samą dla wszystkich momentów pędu) oraz **poprawkę dla danego momentu pędu**  $V_{nl,l}^{ps}(r)$ .
- Dla pełnego Hamiltonianu wieloelektronowego:

$$V_{loc}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nl} = \sum_i V_{loc}^{ps}(r_i) + \sum_i \hat{V}_{nl,i}^{ps}$$

## VMC i DMC - pseudopotencjały

- Nielokalny operator  $\hat{V}_{nl,i}^{ps}$  działa na funkcje następująco (całka wybiera odpowiedni moment pędu  $s, p, d, \dots$ ):

$$\hat{V}_{nl,i}^{ps} f(\mathbf{r}_i) = \sum_{lm} V_{nl,l}^{ps} Y_{lm}(\Omega_i) \int_{4\pi} Y_{lm}^*(\Omega'_i) f(\mathbf{r}'_i) d\Omega'_i.$$

- Pierwsze pseudopotencjały opracowane zostały w roku 1978 dla metod HF i LDA, później użyte z sukcesem w kwantowych metodach Monte Carlo.
- Ukryte przybliżenie - elektrony są nierozróżnialne więc nie można ich grupować w oddzielne zbiory.
  - Jest to istotne dla przypadku dużego rdzenia i małej liczby elektronów walencyjnych.
  - Można skorygować ten efekt dodatkowym **potencjałem polaryzacji rdzenia**.

## VMC i DMC - pseudopotencjały

- Pseudopotencjały w metodzie DMC są problematyczne i kosztowne w użyciu - istnieją alternatywne podejścia; jedną z najważniejszych jest **metoda pseudo-Hamiltonianu** (Bachelet, Ceperley, Ciocchetti, 1989) - operator energii kinetycznej jest zastępowany operatorem różniczkowym drugiego rzędu z zależnym od położenia efektywnym tensorem mas elektronów.

# Techniki zaawansowane - więzy - MC

- W MC ma znaczenie czy na wewnętrzne stopnie swobody (np. długość wiązania) nałożymy sztywne więzy.
- Gdy więzy są silne (ale nie sztywne) należy dobrać długość ruchu próbnego.
  - nic nie zabrania stosowania różnych przesunięć do różnych atomów dopuki ruchy danego atomu próbujemy z tej samej dystrybucji
- Przy bardzo silnych wiązaniach próbkowanie nie jest wystarczające.
- W MD często zamienia się bardzo silne oddziaływania wewnątrz-molekularne na więzy sztywne.
  - MC - też możliwe ale w MD znacznie łatwiejsze (szczególnie dla dużych molekuł)
  - nie rekomenduje się używania MC dla żadnych poza najmniejszymi cząsteczkami z więzami więzami wewnętrznymi

# Techniki zaawansowane - więzy - MC

- Aby zrozumieć dlaczego symulacje MC z więzami są skomplikowane rozważmy średnią

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}$$

- Wygodnie jest użyć zamiast współrzędnych kartezjańskich współrzędne uogólnione  $\mathbf{q}^N$  ( $q$  np. długość wiązania lub kąt).
- Zamiana współrzędnych w Hamiltonianie prowadzi do

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \frac{1}{2} \mathbf{p} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p} + U(\mathbf{q}^N), \quad G_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathbf{r}_i^N}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathbf{r}_i^N}{\partial q_\beta}.$$

- Po podstawieniu i całkowaniu funkcji Gaussa po pędach:

## Techniki zaawansowane - więzy - MC

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \frac{\int d\mathbf{q}^N \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)] A(\mathbf{p}^N) \int d\mathbf{p}^N \exp(-\beta \mathbf{p} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p} / 2)}{\int d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]} = \\
 &= \frac{\int d\mathbf{q}^N \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)] A(\mathbf{q}^N) |\mathbf{G}|^{1/2}}{\int d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}
 \end{aligned}$$

- Problemem jest  $|\mathbf{G}|^{1/2}$  - wyznacznik jest trudny do obliczenia dla dużych molekul.
- Jeżeli niektóre wewnętrzne współrzędne mają ustaloną wartość  $\Rightarrow$  inny hamiltonian i inne równanie na  $\langle A \rangle$ .
- Wszystko to można uwzględnić w MC - potrzebne są specjalne ruchy dopasowane do danej sytuacji a MD uwzględnia więzy w równaniach ruchu.
- Istnieje możliwość użycia technik MD do generowania ruchów w MC.

## Techniki zaawansowane - więzy - MD

- Wspomniana zamiana więzów silnych na sztywne - rozwiążemy równania ruchu pod warunkiem, że ograniczone więzami np. wiązania nie zmieniają się (można użyć większego kroku czasowego).
- Inna możliwość to MD o wielokrotnych skalach czasowych (multiple-time-scale MD)
  - siły związane z drganiami o wysokiej częstotliwości (więzy;  $\omega = \sqrt{k/m}$ ) można efektywnie całkować z krokiem czasowym innym niż krok czasowy dla pozostałych sił ( $\Rightarrow$  odpowiedni algorytm)
- Algorytm Verleta w MD z więzami - rozbieżność trajektorii od powierzchni więzu jest poważnym problemem  $\Rightarrow$  należy zmodyfikować algorytm.



## Techniki zaawansowane - więzy

- Obliczane średnie różnią się w zależności czy więzy są sztywne czy nie.
- Przykład. W układzie 3 atomów długości wiązań  $r_{12}$  i  $r_{23}$  można ustalić na 2 sposoby
  - (a) nałożyć więzy  $r_{12}^2 = d^2$  i  $r_{23}^2 = d^2$  w równaniach ruchu.
  - (b) użyć potencjału harmocznego
 
$$U_{harm} = \frac{\alpha}{2}[(r_{12} - d)^2 + (r_{23} - d)^2]$$
- Intuicyjnie można sądzić, że granica  $\alpha \rightarrow \infty$  jest równoważna sztywnym więzom.
- Rozkład kąta wewnętrznego  $P(\psi)$  dla sił harmonicznnych będzie

$$P(\psi) = c \sin \psi,$$

a dla więzów sztywnych

$$P(\psi) = c \sin \psi \sqrt{1 - (\cos \psi)^2/4}.$$

# Techniki zaawansowane - więzy

- Można to ustalić z rozważań dotyczących hamiltonianu ( $\sigma$  - parametr opisujący więzy):

$$\rho_{flex}(\mathbf{q}) = |\mathbf{H}|^{-1/2} \rho_{hard}(\mathbf{q}), \quad H_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i^{-1} \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial \mathbf{r}_i}.$$

- Uzyskuje się

$$\frac{\rho_{flex}}{\rho_{hard}} = c \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \psi}{4}}$$

- Różnica może sięgać 15%.
- Stosunek ten zależy od mas cząstek uczestniczących w więzach.
- W praktyce zwykle efekt rodzaju więzu jest stosunkowo mały.

# Efekty oddziaływania promieniowania z materiałami