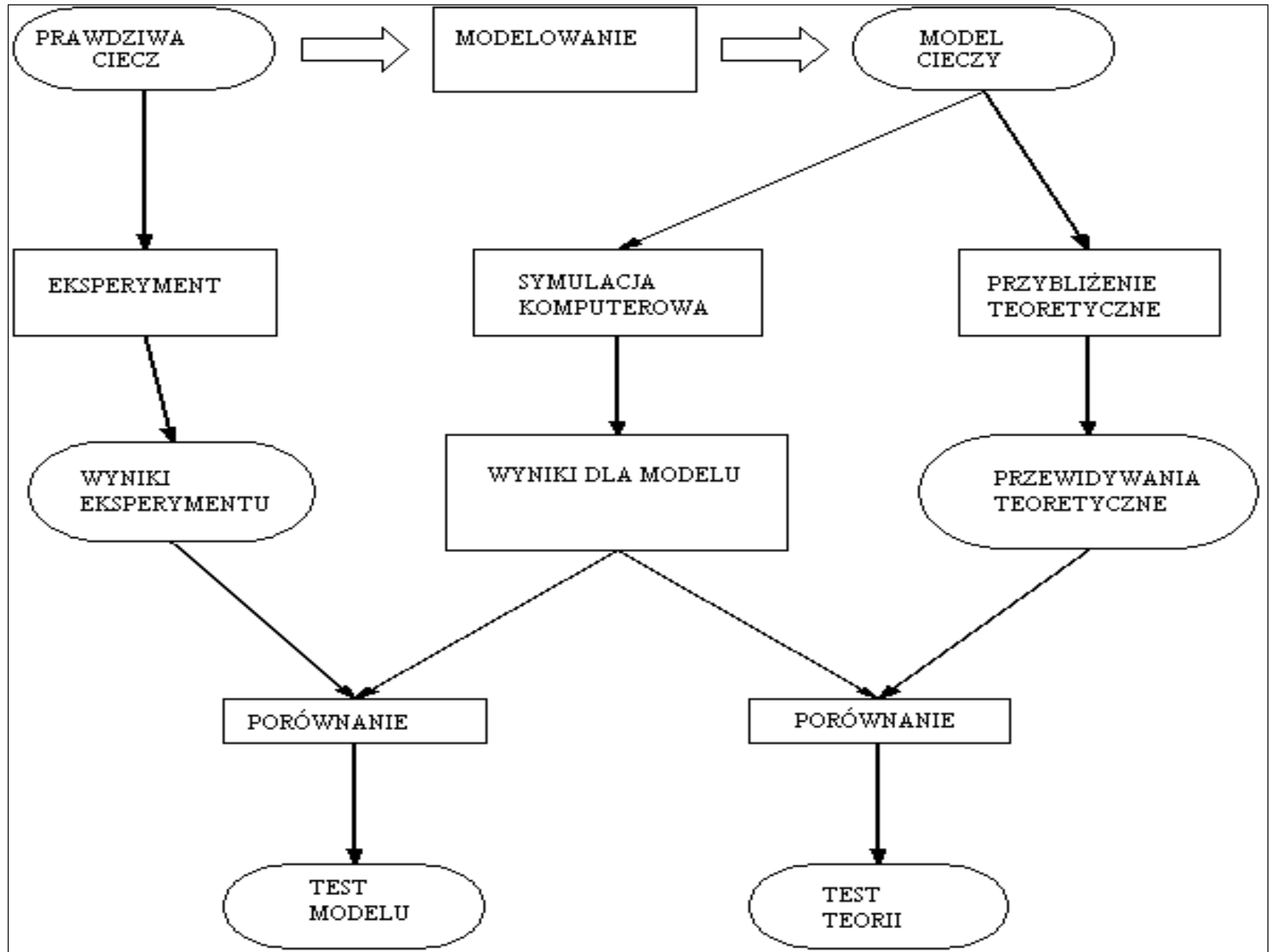


Klasyczne symulacje komputerowe

LITERATURA:

- M.P. Allen and D.J. Tildesley „Computer Simulation of Liquids” (Oxford University Press).
- D.C. Rapaport *The art of molecular dynamics simulation*. (Cambridge University Press 1995).
- D. Frenkel. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*. FOM Institute for Atomic and Molecular Physics Amsterdam, The Netherlands. (Academic Press 1996).
- Tao Pang „Metody Obliczeniowe w fizyce” PWN Warszawa 2001
- W. Rubinowicz, W. Królikowski *Mechanika Teoretyczna* (PWN Warszawa 1988).
- A. N. Matwiejew *Fizyka Cząsteczkowa* (PWN Warszawa 1989).
- A. I. Anselm, *Podstawy fizyki statystycznej i termodynamiki*, (PWN Warszawa 1984).

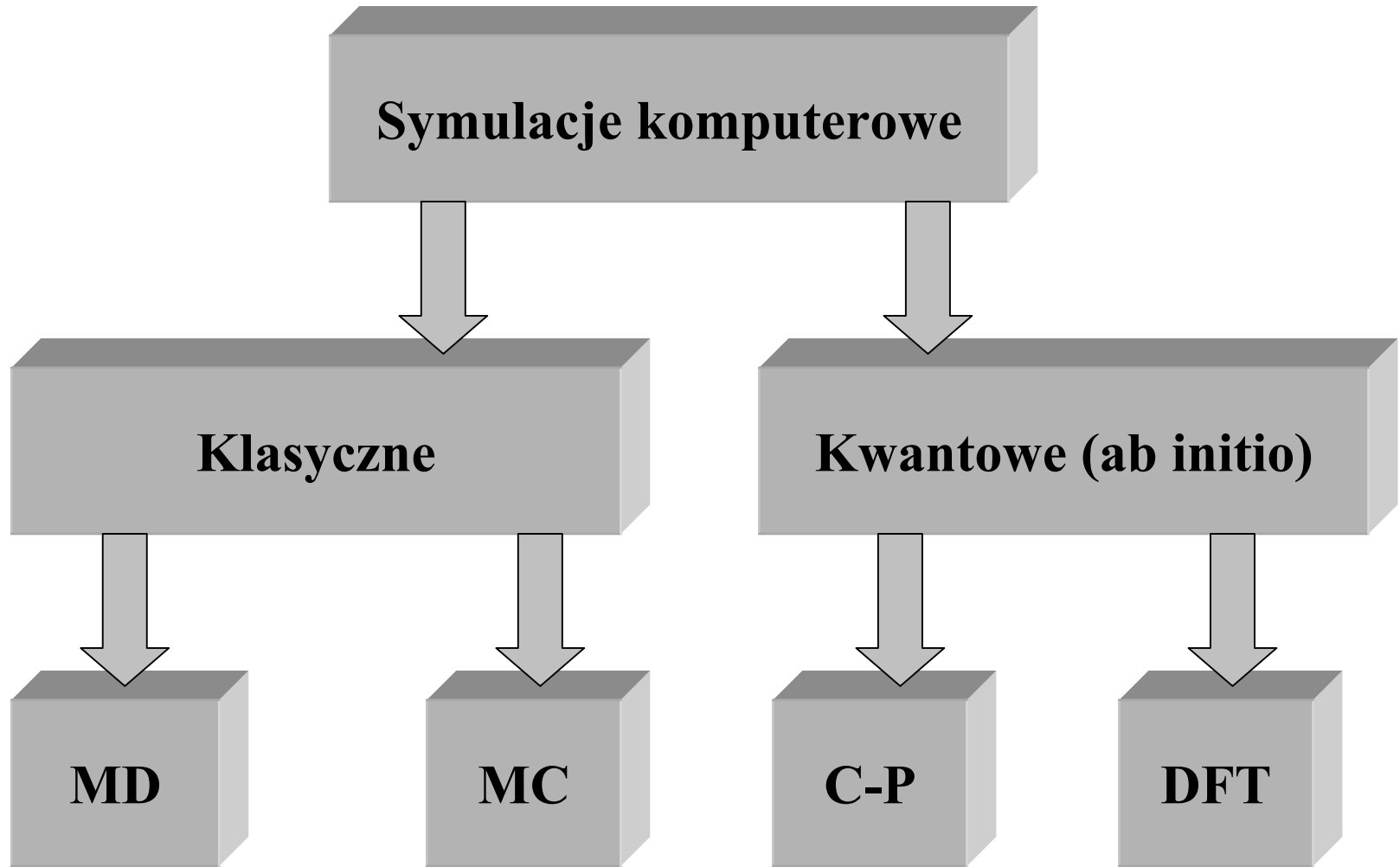
Miejsce symulacji komputerowych w badaniach naukowych



Historia symulacji komputerowych.

1. II Wojna Światowa - symulacje dla pocisków artyleryjskich
2. 1947 - algorytm Metropolis dla metody Monte Carlo
3. Lata 50-te XX wieku - Los Alamos MANIAC
4. 1958 – wprowadzenie metody MD (Adler i Wainwright, Livermore.)
5. 1964 - MD dla fazy ciekłej.

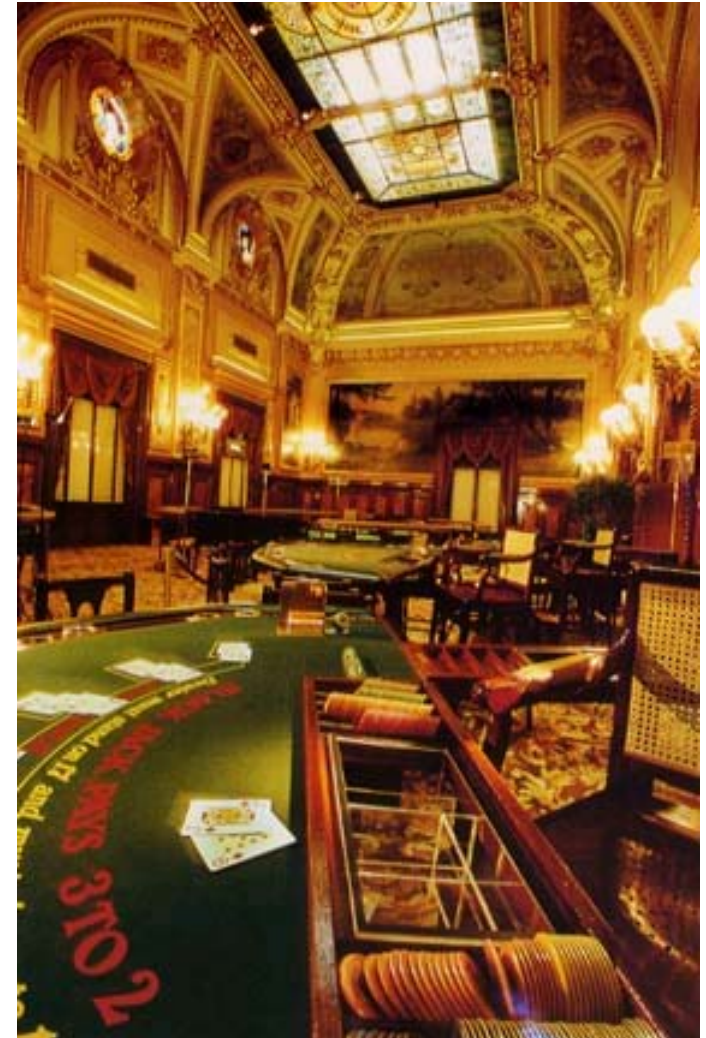
Aktualny podział symulacji komputerowych.



Metoda Monte Carlo.

Metoda bierze swoją nazwę od częstego stosowania w niej generatora liczb losowych.

Monte Carlo – hazard i gry losowe.



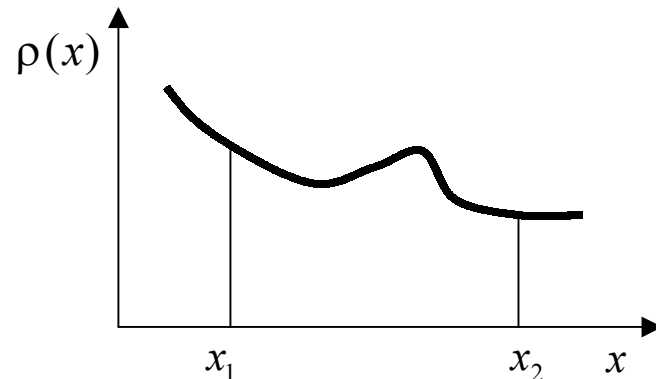
Metoda Monte Carlo.

Symulacje Monte Carlo wykonywane są wówczas gdy problem fizyczny można sprowadzić do rozwiązania całki typu.

$$F = \int_{x_1}^{x_2} dx f(x)$$

Po wprowadzeniu funkcji rozkładu gęstości $\rho(x)$

$$F = \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{f(x)}{\rho(x)} \rho(x)$$



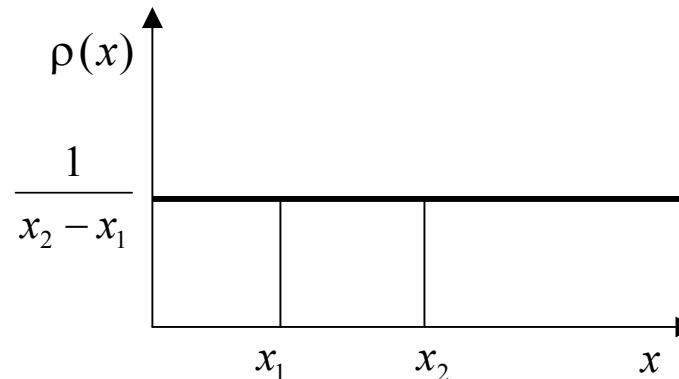
Metoda Monte Carlo.

Rozważmy przeprowadzenie τ losowań liczby Ψ_τ z rozkładu $\rho(x)$ w granicach (x_1, x_2) , wtedy nasza całka przyjmie postać średniej po wszystkich próbach;

$$F = \left\langle \frac{f(\Psi_\tau)}{\rho(\Psi_\tau)} \right\rangle_\tau$$

Najprostszy przypadek gdy funkcja gęstości rozkładu prawdopodobieństwa jest jednorodna w całym przedziale.

$$\rho(x) = \frac{1}{x_2 - x_1}$$



Metoda Monte Carlo.

W tym przypadku nasza całka przyjmie następującą postać dyskretną;

$$F = \frac{(x_2 - x_1)}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} f(\psi_{\tau})$$

W przypadku jednowymiarowej całki metoda MC daje gorsze wyniki od metod bezpośrednich (Simpsona)

$$\text{Dla MC} \quad \Delta F = \frac{1}{(\tau_{\max})^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Dla trapezów} \quad \Delta F = \frac{1}{(\tau_{\max})^2}$$

Metoda Monte Carlo.

Przykład:

Układ molekuł w dobrym kontakcie ze zbiornikiem ciepła.

Stałe N, V, T (układ kanoniczny).

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int A(\Gamma) e^{-\beta U(\Gamma)} d\Gamma$$

gdzie,

$$\Gamma = \{q_1 \dots q_{3N}\} \quad \text{Przestrzeń konfiguracyjna.}$$

$$Z = \int e^{-\beta U(\Gamma)} d\Gamma \quad \text{Całka konfiguracyjna (suma statystyczna).}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Metoda Monte Carlo.

Schemat MC

(1) Generujemy punkt w $3N$ wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej w granicach zamkniętej objętości

(2) Obliczamy energię potencjalną dla każdego losowania

$$U_{\tau} = \sum_{i < j} V(r_{ij})$$

(3) Obliczamy czynnik Boltzmannna

$$\exp(-\beta U_{\tau})$$

Metoda Monte Carlo.

Schemat MC

Procedura jest powtarzana. Po dużej liczbie losowań całkę konfiguracyjną można przybliżyć równaniem;

$$Z_{NVT} \approx \frac{V^N}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp(-\beta U_{\tau})$$

Metoda Monte Carlo.

Wadą tej metody jest dodawanie do całki konfiguracyjnej przypadkowych przyczynków o nieznaczącej wartości.

Rozwiązaniem tego problemu jest wprowadzenie rozkładu prawdopodobieństwa niejednorodnego.

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int dr A \exp(-\beta U)}{\int dr \exp(-\beta U)}$$

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int d\Gamma \rho_{NVT}(\Gamma) A(\Gamma)$$

Metoda Monte Carlo.

Jeżeli teraz nasze funkcje podcałkowe zamienimy jedną funkcją;

$$f(\Gamma) = \rho_{NVT}(\Gamma) A(\Gamma)$$

To średnią dowolnej wielkości w rozkładzie kanonicznym możemy przybliżyć równaniem.

$$\langle A \rangle_{NVT} \cong \left\langle \frac{A \rho_{NVT}}{\rho} \right\rangle_{\tau}$$

Metoda Monte Carlo.

Aby można liczyć według losowań naszą średnią;

$$\langle A \rangle_{NVT} \cong \langle A \rangle_{\tau}$$

Musi być spełniony następujący warunek;

$$\rho = \rho_{NVT}$$

Wygenerowane sekwencje przypadkowych stanów muszą spełniać ten warunek.

Rozwiązanie Metropolis.

Rozwiązanie tego problemu znalazł w 1953 Metropolis.

Łańcuch Markowa stanów, tak skonstruowany aby jego rozkład graniczny był rozkładem ρ_{NVT}

Łańcuch Markowa

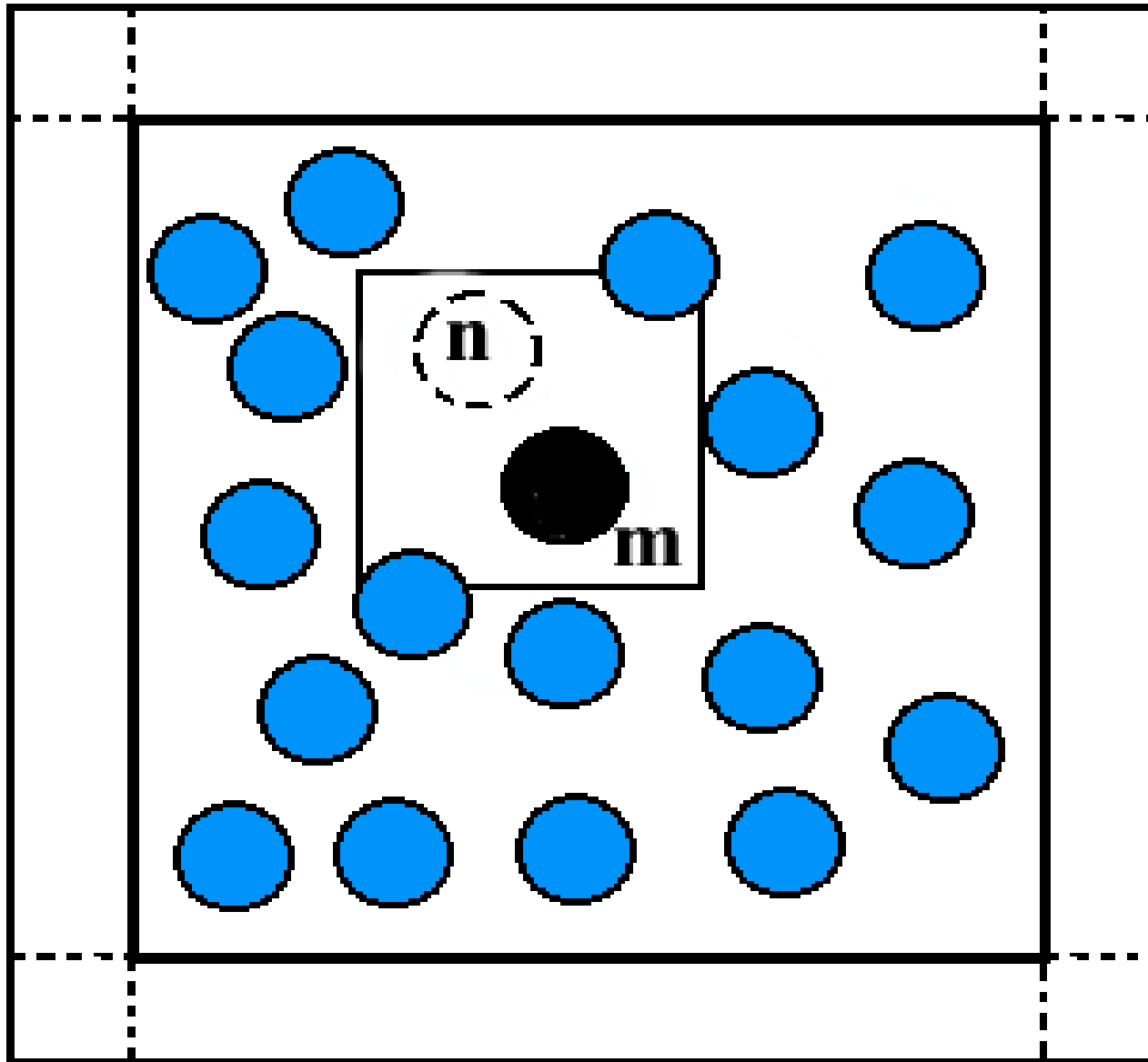
(1) Wynik losowania należy do skończonej liczby wyników

$$\Gamma \in \{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n\}_{n \neq \infty}$$

(2) Wynik każdego z losowań zależy tylko od wyniku bezpośrednio poprzedzającego.

$$P(\Gamma^{(0)} \rightarrow \Gamma^{(2)}) = P(\Gamma^{(0)} \rightarrow \Gamma^{(1)})P(\Gamma^{(1)} \rightarrow \Gamma^{(2)})$$

Rozwiązanie Metropolisisa



Rozwiązanie Metropolisia

- (1) Wybieramy losowo dowolny atom.
- (2) Atom umieszczamy w środku małej kostki o rozmiarach $2\delta r_{\max}$ (Rys. 3.2). Przesuwamy atom w dowolne położenie wewnątrz tej kostki.
- (3) Obliczymy energie i-tego atomu w nowym i starym położeniu a następnie ich różnicę.

$$\delta V_{nm} = \left(\sum_{j=1}^N \Phi(r_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N \Phi(r_{ij}^m) \right)$$

Jeżeli $\delta V_{nm} = V_n - V_m < 0$ to atom przesuwamy do nowego położenia.

- (4) Jeżeli $\delta V_{nm} > 0$ to przesunięcie musi być jeszcze zaakceptowane przez dane prawdopodobieństwo r_n / r_m . Generujemy liczbę losową ξ z przedziału $[0, 1]$.
Jeżeli $\exp(-\beta \delta V_{nm}) > \xi$ (), to akceptujemy przesunięcie do nowego położenia.
- (5) Jeżeli $\exp(-\beta \delta V_{nm}) < \xi$ to traktujemy stare położenie jako nowe położenie.
- (6) Wybieramy inny atom i powtarzamy operację.

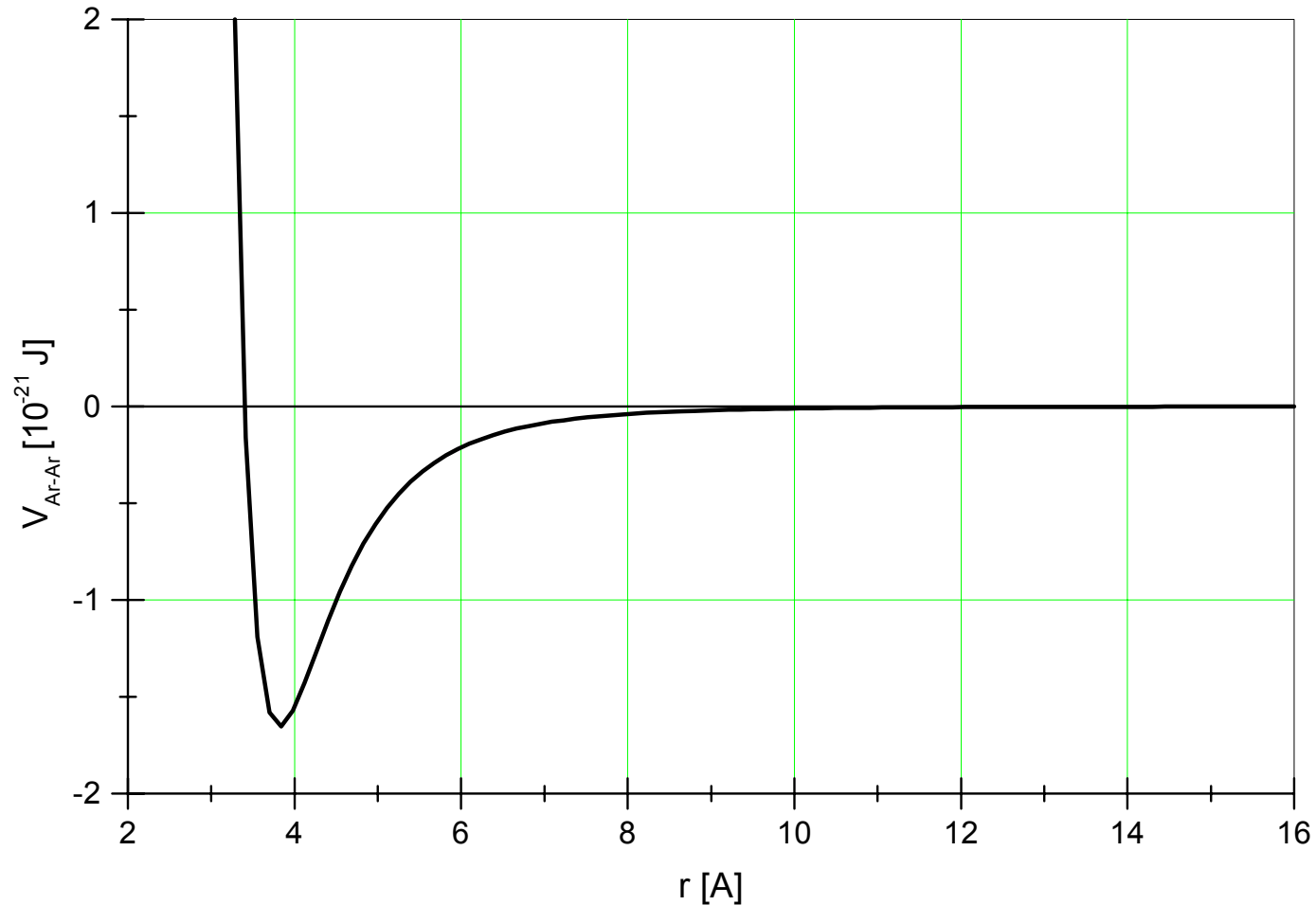
Zalety i wady metody MC

Metoda Monte Carlo zasadniczo nadaje się do badania własności fizycznych oraz struktury w stanie równowagowym. Pozwala dość dokładnie obliczać takie wielkości jak;

- Energia potencjalna
- Ciśnienie
- Ciepło właściwe
- Radialna funkcja rozkładu

Metoda Monte Carlo jako metoda statystyczna słabo nadaje się do badania wielkości zależnych od czasu, takich jak wszelkiego rodzaju czasowe funkcje korelacji. Brak jest możliwości śledzenia toru cząstki wynikającego z równań ruchu.

Potencjał Lennarda-Jonesa (argon).



$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \epsilon, \sigma \quad \text{Parametry zależne od materiału}$$

Kod MC

```
int inline MCrun(int ile, double Rmax) {  
    double prec, rmax, delta, cb, beta, ep, wbol, Temp;  
    int los, accept=0, dzeta, ff=0, df, kf=1000;  
    POS rr, robr, engl, *rt;  
    Temp=2.867;  
    beta=1/(kB*Temp);  
    srand(time(NULL));  
    rmax=4.2;  
    prec=1000.0;  
    dzeta=(int)prec;  
    los=(int)(rmax*2.0*prec);
```

Kod MC

```
for (t=0;t<ile;t++)
{
    i = rand() % N;
    df = 1+(ff++) % kf;
    rt=new POS;

    rr.x = rmax-(double) (((rand() % los))/prec);
    rr.y = rmax-(double) (((rand() % los))/prec);
    rr.z = rmax-(double) (((rand() % los))/prec);
    accept=1;
```

Kod MC

```
rt.x = M[i].R[0].x + rr.x;
```

```
rt.y = M[i].R[0].y + rr.y;
```

```
rt.z = M[i].R[0].z + rr.z;
```

```
if (rt.x >= Rmax*0.5 || rt.x <= -Rmax*0.5 || rt.y >= Rmax*0.5  
|| rt.y <= -Rmax*0.5 || rt.z >= Rmax*0.5 || rt.z <= -Rmax*0.5) {  
    accept=0;  
    break;  
}
```

Kod MC

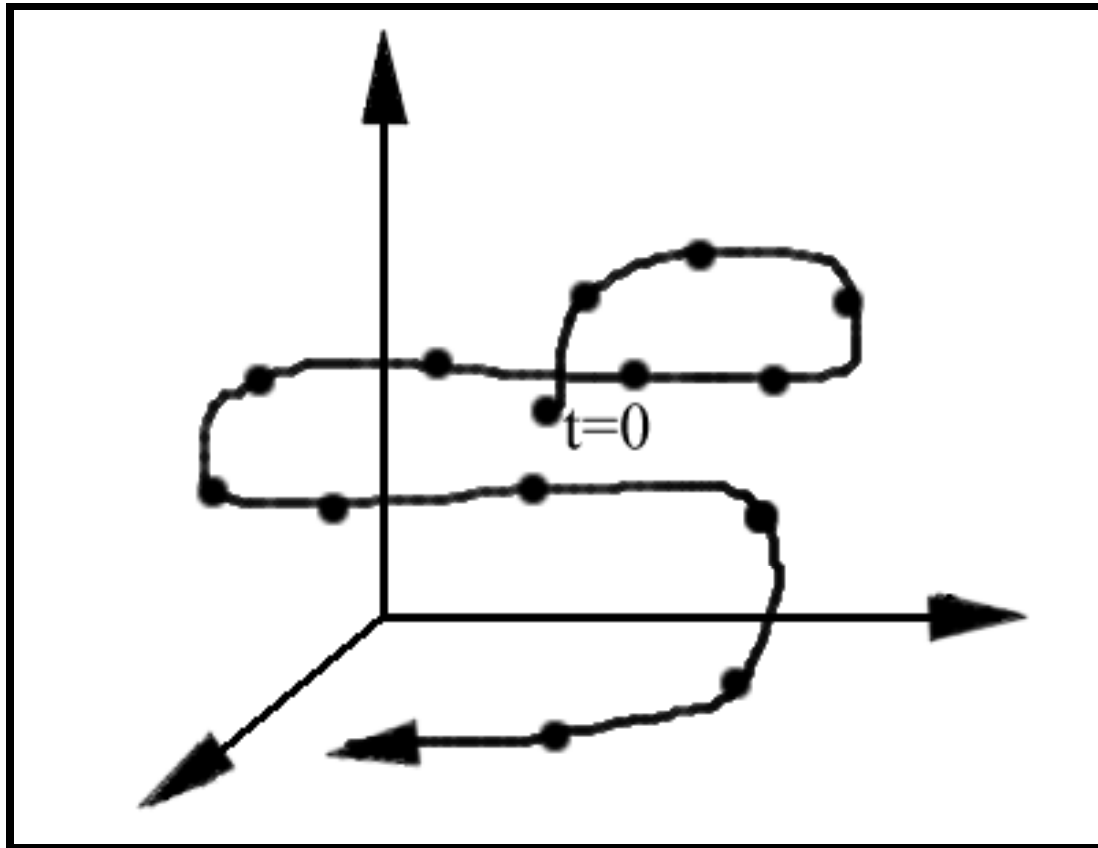
```
delta=CountDeltaEPot(i,rt);  
wbol=beta*delta;  
  
if(delta<0){accept=1;}  
if(delta>=0){  
    ep=(double)((1+(rand()% dzeta))/prec);  
    cb=exp(-wbol);  
    if(cb>ep){accept=1;}  
    }else{accept=0;}  
}
```

Kod MC

```
    if (accept==1) {  
        M[i].R[0].x = rt.x;  
        M[i].R[0].y = rt.y;  
        M[i].R[0].z = rt.z;  
    }  
    delete rt;  
}  
return 0;  
}
```

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

Śledzenie trajektorii cząstki w odpowiednich przedziałach czasowych



Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

Rozwiązujemy klasyczne równania ruchu w notacji Lagrange'a.

$$\frac{d}{dt}(\partial L / \partial \dot{q}_l) - (\partial L / \partial q_l) = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, 3N)$$

$$L(q, \dot{q}, t) = K(q, \dot{q}) - U(q)$$

Dla układu kartezjańskiego.

$$q \in \mathfrak{R}^3$$

$$\vec{r}(x, y, z)$$

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

Równanie Lagrange'a staje się równaniem Newtona.

Dowód na zadanie własne

Numeryczne rozwiązywanie równań ruchu bazuje na rozwinięciu szeregu Taylora wokół pewnej chwili czasowej.

Postać ogólna szeregu Taylora

$$f(x - x_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \frac{1}{k!} f^{(k)}(x_0) (x - x_0)^k$$

$$x_0 = t$$

$$x = t + \Delta t$$

$$x - x_0 = \Delta t$$

Algorytm Predictor-Corrector

$$r^p(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 b(t) + \dots$$

$$v^p(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t a(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 b(t) + \dots$$

$$a^p(t + \Delta t) = a(t) + \Delta t b(t) + \dots$$

$$b^p(t + \Delta t) = b(t) + \dots$$

$$\Delta a(t + \Delta t) = a^c(t + \Delta t) - a^p(t + \Delta t).$$

$$r^c(t + \Delta t) = r^p(t + \Delta t) + c_0 \Delta a(t + \Delta t)$$

$$v^c(t + \Delta t) = v^p(t + \Delta t) + c_1 \Delta a(t + \Delta t)$$

$$a^c(t + \Delta t) = a^p(t + \Delta t) + c_2 \Delta a(t + \Delta t)$$

$$b^c(t + \Delta t) = b^p(t + \Delta t) + c_3 \Delta a(t + \Delta t).$$

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

Algorytm Verleta

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

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

Algorytm velocity Verlet

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)]$$

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

Definicja temperatury z zasady ekwipartycji energii

$$\langle K \rangle = \frac{T k_B f_S}{2}$$

Termostat Andersena (bez zmiany równań ruchu)

$$v \approx \frac{\lambda_T}{\rho^{\frac{1}{3}} N^{\frac{2}{3}}} \quad \text{Częstość uderzeń wirtualnych cząstek w nasz układ}$$

Termostat Nosego (zmiana równania ruchu)

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{r}_i^2 - U(r^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{g}{\beta} \ln s$$

$$L_{index} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{\frac{1}{2}}}{\langle r_{ij} \rangle^2}$$

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

Definicja czasu.

Czas charakterystyczny dla danego potencjału to czas potrzebny do przeniesienia punktu od zera do punktu równowagi energii kinetycznej i potencjalnej.

$$t_0 = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \quad \text{Czas charakterystyczny dla potencjału L-J}$$

$$L_{index} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{\frac{1}{2}}}{\langle r_{ij} \rangle}$$

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

OBLICZENIA

Podstawą zbierania i obróbki wyników w metodzie MD są położenia i ich pochodne.

Indeks Lindemanna, stosowany przy badaniu przejść fazowych

$$L_{index} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{\frac{1}{2}}}{\langle r_{ij} \rangle}$$

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

```
for (i=0;i<N-1;i++)
{
  for (j=i+1;j<N;j++)
  {
    Rxij=R[i].x - R[j].x;
    Ryij=R[i].y - R[j].y;
    Rzij=R[i].z - R[j].z;
    Rijsqr2 = Rxij*Rxij + Ryij*Ryij + Rzij*Rzij;
    Rij = sqrt(Rijsqr2);
    Rijs2 = (Sigma*Sigma)/Rijsqr2;
    Rijap = Rijs2*Rijs2*Rijs2;
    Rijrp = 2*Rijs2*Rijs2*Rijs2*Rijs2*Rijs2*Rijs2;
    FXij = (ALJ*Rxij*(Rijrp-Rijap))/Rijsqr2;
    FYij = (ALJ*Ryij*(Rijrp-Rijap))/Rijsqr2;
    FZij = (ALJ*Rzij*(Rijrp-Rijap))/Rijsqr2;
    FXji = -FXij;
    FYji = -FYij;
    FZji = -FZij;
    F[i].x += FXij;
    F[i].y += FYij;
    F[i].z += FZij;
    F[j].x += FXji;
    F[j].y += FYji;
    F[j].z += FZji;
  }
}
```

Dynamika Molekularna (*Molecular Dynamics*)

```
/*---PRĘDKOŚCI-----*/
Ek=0.0;
for (i=0;i<N;i++)
{
    V[i].x += (AO[i].x + F[i].x)*czynnik_v;
    V[i].y += (AO[i].y + F[i].y)*czynnik_v;
    V[i].z += (AO[i].z + F[i].z)*czynnik_v;
    Ek += czynnik*( (V[i].x*V[i].x)+(V[i].y*V[i].y)+(V[i].z*V[i].z) );
}

/*---POŁOŻENIA-----*/

for (i=0;i<N;i++)
{
    R[i].x += V[i].x*dt + F[i].x*czylnnik_r;
    R[i].y += V[i].y*dt + F[i].y*czylnnik_r;
    R[i].z += V[i].z*dt + F[i].z*czylnnik_r;
}
```

Hoover-Nose (*Molecular Dynamics*)

```
void inline HNThermostat(void)
{
    double dzeta;

    dzeta=Vt*Vt*(T/Td-1);

    for (n=0;n<N;n++)
    {
        v.x -= dzeta*v.x;
        v.y -= dzeta*v.y;
        v.z -= dzeta*v.z;
    }
}
```

Index Lindemanna (*Molecular Dynamics*)

```
For (i=0; i<N-1; i++)
{
    for (j=i+1; j<N; j++)
    {
        A[i][j] += ((x[i] - x[j])*(x[i] - x[j]))+
                    ((y[i] - y[j])*(y[i] - y[j]))+
                    ((z[i] - z[j])*(z[i] - z[j]));
        B[i][j] += sqrt(((x[i] - x[j])*(x[i] - x[j]))+
                        ((y[i] - y[j])*(y[i] - y[j]))+
                        ((z[i] - z[j])*(z[i] - z[j])));
    }
}
```

```
for (i=0; i<N-1; i++)
{
    for (j=i+1; j<N; j++)
    {
        A[i][j] = A[i][j]/timesim;
        B[i][j] = B[i][j]/timesim;
        LIND = LIND + ( sqrt( (A[i][j] - B[i][j]*B[i][j]) )/B[i][j] );
    }
    LIND = LIND*2/((N-1)*N);
}
```

Kwaterniony Evans[1977] (*Molecular Dynamics*)

$$\mathbf{Q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$$

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$$

$$q_0 = \cos \frac{1}{2} \Theta \cos \frac{1}{2} (\phi + \psi)$$

$$q_1 = \sin \frac{1}{2} \Theta \cos \frac{1}{2} (\phi - \psi)$$

$$q_2 = \sin \frac{1}{2} \Theta \sin \frac{1}{2} (\phi - \psi)$$

$$q_3 = \cos \frac{1}{2} \Theta \sin \frac{1}{2} (\phi + \psi)$$

Kwaterniony (*Molecular Dynamics*)

Macierz rotacji

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

$$\vec{r}'_m = \vec{r}_m^{(0)} \cdot A$$

$$\vec{r}'_m = \vec{r}'_m + R_n$$

Tak samo rozwiązujemy jak dla $R=(x,y,z)$