Lekce 12
Metoda Monte Carlo III
Technologie (kanonický soubor)

Osnova

1. Výpočet interakční energie
2. Výpočet termodynamických parametrů
3. Ekvilibrizační a simulační část MC simulace
4. Náhodná čísla

Výpočet interakční energie

Pravděpodobnost přijetí (i+1)-ní konfigurace

$$W(\vec{r}_k^{(i+1)}) > W(\vec{r}_k^{(i)}) \quad \Rightarrow \quad \alpha^{(i+1)} = e^{-\frac{W(\vec{r}_k^{(i+1)}) - W(\vec{r}_k^{(i)})}{k_B T}}$$

$$W(\vec{r}_k^{(i+1)}) \leq W(\vec{r}_k^{(i)}) \quad \Rightarrow \quad \alpha^{(i+1)} = 1$$

Výpočet interakční energie W je numericky nejnáročnější část MC simulace.

Předpoklad párové aditivity interakcí

$$W(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^{N} v_2^{(IJ)}(r_{IJ})$$

- pro výpočet pravděpodobnosti přijetí (i+1)-ní konfigurace musíme znát $W^{(i+1)}$ a $W^{(i)}$,
- suma na pravé straně zahrnuje celkem $N(N-1)/2$ sčítanců
  ($N = 100 \Rightarrow$ 4950 sčítanců; $N = 1000 \Rightarrow$ 499500 sčítanců).

Pozor!
Do sumy nutno zahrnout všechny podstatné příspěvky (nejen v rámci základní buňky), tedy $N \to +\infty$!

Výpočet interakční energie

Krátkodosahové síly

$$\boxed{W \approx \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^{N} \sum_{j \in \mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj}) + N \int_R^{+\infty} 4\pi r^2 \rho\, v_2(r)\, \mathrm{d}r,}$$

J a K indexují částice uvnitř a j vně základní buňky, ostatní viz lekce 9. (Pro jednoduchost předpokládáme částice jediného typu.)

Obvykle volíme dostatečně velké R a integrální korekci zanedbáme

$$\boxed{W \approx \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^{N} \sum_{j \in \mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj}).}$$

Dlouhodosahové síly

Integrální korekci nelze zanedbat, používáme speciální techniky – **Ewaldova sumace.**

Výpočet termodynamických veličin

Vnitřní energie (U)

$$\boxed{U = \frac{N_A}{N}\langle E\rangle = \frac{N_A}{N}\langle E_{\mathrm{KIN}} + W\rangle = \frac{N_A}{N}\left(\langle E_{\mathrm{KIN}}\rangle + \langle W\rangle\right) = \frac{3}{2}N_A k_B T + \frac{N_A}{N}\langle W\rangle,}$$

N je počet částic v základní buňce.

Střední hodnota interakční energie

$$\langle W\rangle = \left\langle \sum_{K=1}^{N-1}\sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^{N}\sum_{j\in\mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj})\right\rangle + N\int_R^{+\infty} 4\pi r^2 \rho\, v_2(r)\,\mathrm{d}r \approx$$

$$\approx \left\langle \sum_{K=1}^{N-1}\sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^{N}\sum_{j\in\mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj})\right\rangle \approx \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[\sum_{K=1}^{N-1}\sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}^{(i)}) + \sum_{K=1}^{N}\sum_{j\in\mathbb{K}_R(K)} v_2({}_{Kj}^{(i)})\right],$$

kde $\rho = N/V$ je hustota počtu částic (opět částice jednoho typu).

Teplota (T)

V kanonické metodě MC je nastavitelným parametrem (konstantou).

Výpočet termodynamických veličin

Tepelná kapacita (C_V)

$$\boxed{C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \overset{\text{KAN}}{=} \frac{3}{2} N_A k_B + \frac{N_A}{N} \frac{1}{k_B T^2}\left(\left\langle W^2 \right\rangle - \left\langle W \right\rangle^2\right),}$$

kde

$$W \approx \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^{N} \sum_{j \in \mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj}) + N \int_R^{+\infty} 4\pi r^2 \rho v_2(r)\,\mathrm{d}r \approx \sum_{K=1}^{N-1} \sum_{J=K+1}^{N} v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^{N} \sum_{j \in \mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj}),$$

$$\left\langle W \right\rangle \approx \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} W^{(i)}, \quad \left\langle W^2 \right\rangle \approx \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \left(W^{(i)}\right)^2.$$

Pozor!

Vzorec platí pouze pro kanonický soubor, v případě mikrokanonického souboru nutno použít postup uvedený v lekci 9.

Výpočet termodynamických veličin

Tlak (P)

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{2}{3V}\langle \mathbb{W} \rangle = \left[\mathbb{W} \equiv \tfrac{1}{2} \sum_{K=1}^{N} \vec{r}_K \frac{\partial W}{\partial \vec{r}_K} \right] = 1 - \frac{1}{3\rho}\frac{1}{N}\left\langle \sum_{K=1}^{N} \vec{r}_K \frac{\partial W}{\partial \vec{r}_K} \right\rangle,$$

$$\boxed{\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{1}{3\rho}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{1}{N}\sum_{K=1}^{N} \vec{r}_K^{(i)} \frac{\partial W(\vec{r}_K^{(i)})}{\partial \vec{r}_K} \right].}$$

Ve vnitřní sumě sčítáme přes všechny částice uvnitř základní buňky, srovnejte se vzorcem pro výpočet tlaku v MD simulaci (viz lekce 9).

Ekvilibrizační a simulační část MC simulace

MC simulace ($n = n_E + n_S$) = ekvilibrizace (n_E) + simulace (n_E).

Ekvilibrizace

Prvořadá otázka
Kolik kroků musí zahrnovat ekvilibrizační část (n_E = ?).

Nepříliš povzbudivá odpověď
Neexistuje jednoznačné pravidlo, závisí na studovaném modelu a počítaných veličinách.

Postup
Sledujeme vývoj okamžitých hodnot vybraných veličin:

- celkové energie,
- kinetické energie,
- potenciální energie
- veličin, které sledujeme (např. viriál).

Dvě možnosti

- systematický drift $\Rightarrow$ **ekvilibrizace**,
- náhodný šum kolem jisté střední hodnoty $\Rightarrow$ **simulace**.

Ekvilibrizační a simulační část MC simulace

Simulace

Záznam dat k dalšímu zpracování.

- **průběžný záznam** polohových vektorů, výpočet středních hodnot na závěr
  - šetří výpočetní čas (v budoucnu můžeme dopočítat jakýkoliv parametr, který nebyl do výpočtů původně zahrnut),
  - velmi velké nároky na paměť, přesto ale nižší než v simulaci MD (1000 částic, 100 000 simulačních kroků, záznam ve dvojnásobné přesnosti: 2,24 GB)
- **průběžný výpočet** předem definovaných parametrů
  - šetří paměť,
  - při rozšíření množiny sledovaných parametrů nutno celou simulaci zopakovat.

Náhodná čísla

Klíčová ingredience MC výpočtů - Markovovy řetězce náhodných konfigurací studovaného systému.

V praxi to znamená nutnost umět generovat **náhodná čísla** na intervalu (0,1), tj. posloupnosti takových čísel, které nejeví navenek žádnou pravidelnost a jsou rozloženy rovnoměrně na (0,1).

V naprosté většině případů se používají **čísla pseudonáhodná**:

- deterministický výpočet,
- ale mezi generovanými čísly není zjevná souvislost.

Obvykle používáme **rekurentní algoritmy**

$$X_i = F(X_{i-1}, X_{i-2}, \ldots, X_{i-\mathcal{I}})$$

s násadou (seed) $X_1, X_2, \ldots, X_{\mathcal{I}-1}$.

Náhodná čísla

Požadavky na generátory náhodných čísel

- velká perioda,
- rovnoměrné rozložení na intervalu (0,1),
- maximální potlačení korelací dvou, tří atd. po sobě jdoucích čísel,
- rychlý výpočet.

Příklad – kongruenční generátory

$$X^{(i+1)} = C\left(X^{(i)} \bmod M\right)/(M-1)$$

- $C = 5^7$, $M = 2^{32}$: perioda $2^{32}/8 = 2^{29}$
- $C = 5^7$, $M = 2^{31}-1$: perioda $2^{31}-2$

Doporučená literatura

I. NEZBEDA, J. KOLAFA, M. KOTRLA
Úvod do počítačových simulací, kap. 4, 5, dodatek 12.1
Karolinum, Praha 2003

D. P. LANDAU, K. BINDER
A Guide to MC Simulations in Statistical Physics
Cambridge University Press, Cambridge 2005

M. M. WOOLFSON, G. J. PERT
An Introduction to Computer Simulation, kap. 4
Oxford University Press, New York 1999

A. HINCHLIFFE
Molecular Modelling for Beginners, kap. 10
J. Wiley, Chchester 2006