

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA, DEPARTAMENT DE FÍSICA

SIMULACIONS DE MECÀNICA ESTADÍSTICA

Alfredo Hernández Cavieres

2015-2016



Aquesta obra està subjecta a una llicència de
Reconeixement-NoComercial-CompartirIgual 4.0
Internacional de Creative Commons.

ÍNDEX

1 Dinàmica molecular	6
1.1 Algoritme bàsic d'un programa de dinàmica molecular	6
2 Mètodes d'integració de Monte Carlo	10
2.1 Mètodes deterministes	10
2.2 Mètodes aleatoris	10
2.3 Generació de distribucions de probabilitat	11
2.4 Mètodes de mostreig dinàmics	13

1 DINÀMICA MOLECULAR

La dinàmica molecular consisteix en estudiar explícitament l'evolució temporal de les partícules (molècules) segons les lleis de la mecànica clàssica.

Les fonts d'aleatorietat estan en:

- Les condicions inicials, com ara les posicions inicials.
- L'estadística que segueixen les partícules (i.e., clàssica, o quàntiques) per determinar les velocitats inicials.

Cada simulació és diferent, i el que ens interessa és estudiar el comportament mitjà.

Exemple 1.1. Volem determinar la temperatura del sistema (variable macroscòpica). De la mecànica estadística sabem que

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T \Rightarrow T = \frac{m}{k_B} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{k_B} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2.$$

Pel que fa a l'error del càlcul de T hauríem de tenir en compte les fluctuacions de v . El que ens interessa és treballar en el límit termodinàmic ($N \rightarrow \infty$), ja que $\Delta T \propto N^{-1/2}$. ▲

1.1 ALGORITME BÀSIC D'UN PROGRAMA DE DINÀMICA MOLECULAR

- Llegir els *inputs* d'entrada (e.g., T , N , etc.)
- Inicialitzar \vec{x}_i , \vec{v}_i (posicions i velocitats).
- Computar les interaccions entre partícules, \vec{F}_{ij} (força entre la partícula i -èsima i j -èsima).
- Es fa evolucionar \vec{x}_i , \vec{v}_i d'acord amb les lleis de la mecànica clàssica.
- Repetir els passos i)–iv) fins arribar a un temps determinat.

COM INICIALITZAR \vec{x}_i , \vec{v}_i ?

Típicament \vec{x}_i està distribuïda uniformement en tot el domini (això es pot aconseguir amb un nombre aleatori que segueixi una distribució uniforme).

Altrament, típicament \vec{v}_i segueix una distribució de Maxwell-Boltzmann (cada component de \vec{v}_i és una variable gaussiana independent de les altres). Per poder fer això podem emprar el mètode de Box–Muller.

Mètode 1.1 (de Box–Muller). Donades dues variables aleatòries U_1 i U_2 distribuïdes uniformement en $(0, 1)$, aleshores podem definir dues variables

$$Z_1 = \sqrt{-2 \ln U_1} \sin(2\pi U_2), \quad Z_2 = \sqrt{-2 \ln U_1} \cos(2\pi U_2) \quad (1.1)$$

que són dues variables aleatòries gaussianes amb mitjana $\mu = 0$ i $\sigma = 1$. ■

COM COMPUTAR \vec{F}_{ij} ?

Calcular totes les parelles \vec{F}_{ij} farà que el temps de computació sigui proporcional a $N(N-1)/2 \sim N^2$. Com que ens interessa simular en el límit de termodinàmic, cal reduir aquesta dependència, cosa que podem fer emprant una llista de Verlet.

Mètode 1.2 (Llista de Verlet). Suposant que les interaccions només són fortes en un entorn $\mathcal{E}^*(\vec{r}_i, r_v)$, podem agafar un entorn més gran $\mathcal{E}^*(\vec{r}_i, r_c > r_v)$ i computar totes les interaccions de la partícula i amb totes les de l'interior de $\mathcal{E}^*(\vec{r}_i, r_c)$, de manera que el temps en què les partícules llistades per fer el càlcul d'interaccions serà superior.

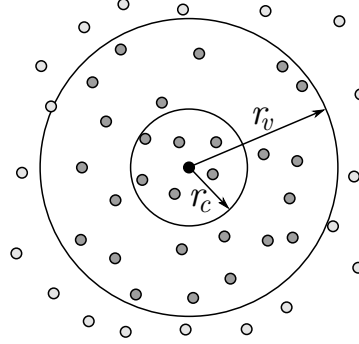


Figura 1.1: Representació gràfica de la llista de Verlet

Ara cada pas de temps de computació de les interaccions és proporcional a N , i de tant en tant cal actualitzar la llista (amb $t \propto N^2$). En global reduïm el temps de computació a $\propto N^{3/2}$. ■

COM FER EVOLUCIONAR \vec{x}_i, \vec{v}_i ?

Necessitem discretitzar les lleis de la mecànica clàssica. Per això podem emprar l'algoritme de Verlet.

Mètode 1.3 (Algoritme de Verlet). Típicament, podem calcular l'evolució de la posició emprant un desenvolupament de Taylor:

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t \pm \Delta t) &= \vec{r}_i(t) \pm \frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= \vec{r}_i(t) \pm \vec{v}_i(t) \Delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \end{aligned}$$

on $\vec{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \vec{F}_{ij}$. Així doncs, trobem una expressió per a $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ més precisa (observem que passem de $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ a $\mathcal{O}(\Delta t^4)$) i que no requereix el còmput de la velocitat:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.2)$$

■

COM COMPUTAR LES VARIABLES MACROSCÒPIQUES?

A l'exemple 1.1 hem vist com calcular la temperatura a partir de les velocitats de les partícules. Ara veurem com calcular la pressió.

Exemple 1.2. La pressió d'un gas ve donada per l'intercanvi de moment de les partícules amb les parets.

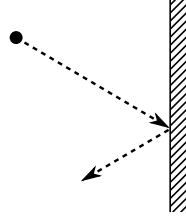


Figura 1.2: Xoc elàstic d'una partícula amb una paret

En el cas d'una variació de moment unidimensional en un xoc elàstic (figura 1.2), el que tenim és

$$|P| = \left| \frac{F}{A} \right|_{\text{xocs}} = \frac{1}{A_{\text{paret}}} \left| \frac{\Delta p}{\Delta t} \right|_{\text{xocs}} \approx \frac{1}{A_p \Delta t} |\Delta p|_{\text{xocs}} = \frac{1}{A_p \Delta t} |p_y|_{\text{xocs}} = \frac{2m}{A_p \Delta t} |v_y|$$

on Δt és un pas de temps. Cal observar que per a un pas de temps Δt molt petit, la quantitat de xocs que es produeixin a cada pas fluctuaran molt i, per tant, el valor de la pressió (figura 1.3). Així doncs, el que caldria seria calcular $\langle P \rangle$ (comportant més càlculs), o bé augmentar Δt (comportant una reducció en la precisió).

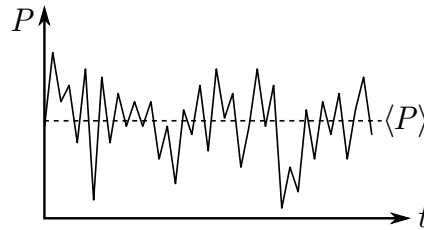


Figura 1.3: Fluctuacions en el càlcul del valor de la pressió



ASPECTES A CONSIDERAR EN IMPLEMENTAR UN ALGORITME DE DINÀMICA MOLECULAR

En un algoritme de dinàmica molecular, és important trobar un equilibri entre els tres aspectes següents:

- La velocitat de l'algoritme.

- La precisió de l'algoritme ($\sim \Delta t^{-1}$).
- El requeriment de memòria de l'algoritme.

Teorema 1.1 (Inestabilitat de Lyapunov). *Dues trajectòries que difereixen en la seva condició inicial comporta, al cap del temps, una distància entre elles que creix exponencialment.* \square

Un altre factor que hauríem de tenir en compte és la inestabilitat de Lyapunov. Tot i que una variació en les condicions inicials comporta un canvi en el resultat final d'una simulació, a priori, el comportament mitjà serà independent de la tria de les condicions inicials.

2 MÈTODES D'INTEGRACIÓ DE MONTE CARLO

2.1 MÈTODES DETERMINISTES

Donat Δx , apliquem la regla que més convingui (trapezi, Simpson, Romberg, etc.) El problema dels mètodes deterministes és que

- (i) El temps de computació va com $t \propto \Delta x^{-1}$.
- (ii) Si anem a integrals en n dimensions, el temps de computació va com $t \propto \Delta x^{-n}$.

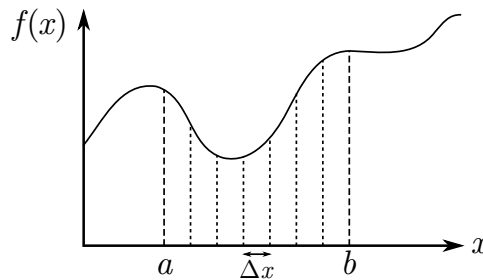


Figura 2.1: Discretització del domini de la funció en un mètode d'integració determinista

Per solucionar això, s'acostumen a fer servir mètodes d'integració aleatoris no depenen explícitament de cap discretització de l'espai.

2.2 MÈTODES ALEATORIS

MÈTODE DE L'ENCERT-FALLADA

Es tracta de generar punts (\tilde{x}, \tilde{y}) seguint una distribució uniforme i comprovar si són per baix de la corba de la funció, és a dir, si es compleix $\tilde{y} < f(\tilde{x})$ (que compta com a un encert). Així doncs,

$$I = \int_a^b f(x) dx \Rightarrow \frac{I}{y_0(b-a)} \approx \frac{\text{nre. encerts}}{\text{nre. punts}} \quad (2.1)$$

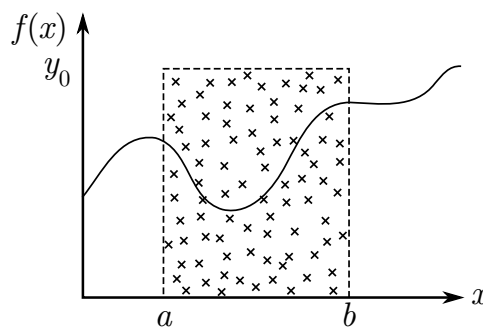


Figura 2.2: Mètode d'encert-fallada

MÈTODE DE MOSTREIG UNIFORME

$$I = \int_a^b f(x) dx = I = \int_a^b \frac{F(x)}{b-a} dx = \langle F \rangle \quad (2.2)$$

on $F(x) = f(x)(b-a)$ és una funció coneguda.

Es tracta, doncs, de generar uniformement $x \in (a, b)$ i avaluar $F(x)$. Aquest mètode permet, fins i tot, avaluar la precisió del càlcul:

$$I = \langle F \rangle \pm \frac{\sigma_F}{\sqrt{N}}$$

on σ_F és la desviació estàndard de cada punt mostrejat, i N és el nombre total de punts mostrejats.

MÈTODE DE MOSTREIG GENERAL

$$I = \int_a^b f(x) dx = I = \int_a^b F(x)g(x) dx = \langle F \rangle \quad (2.3)$$

on $g(x)$ és funció de distribució de probabilitat qualsevol ($g(x) \geq 0$, $\int_a^b g(x) dx \equiv 1$). Això permet mostrejar seguint la distribució que descriu $g(x)$ en comptes de fer-ho uniformement.

Exemple 2.1. Si la funció $f(x)$ segueix alguna mena de distribució normal, interessaria donar més rellevància a uns punts que a uns altres. Això es podria fer fent un mostreig seguint una distribució $g(x)$ gaussiana, que es podria fer amb el mètode de Box–Muller.

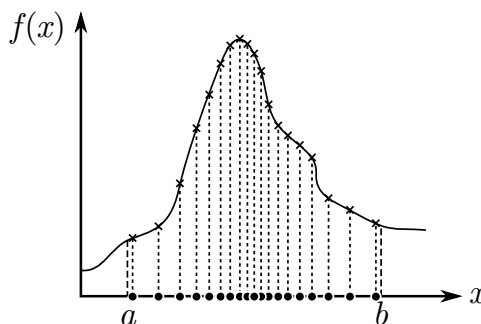


Figura 2.3: Mètode de mostreig seguint una funció de distribució de probabilitat $g(x)$ gaussiana

▲

2.3 GENERACIÓ DE DISTRIBUCIONS DE PROBABILITAT

Amb el mètode d'inversió, si disposem d'un generador de nombres aleatoris amb distribució uniforme $(0, 1)$, podem obtenir variables aleatòries de qualsevol distribució de probabilitats.

Teorema 2.1. Donada una variable aleatòria X amb una funció de distribució acumulada $G(x) = \int_a^x g(x) dx$, la variable $G(X)$ està, per definició, uniformement distribuïda en $(0, 1)$. Aleshores, la variable aleatòria $G^{-1}(U)$ té funció de probabilitat acumulada $G(x)$ si U està uniformement distribuïda en l'interval $(0, 1)$. \square

Mètode 2.1 (d'inversió). El teorema 2.1 ens diu que si podem invertir l'equació $u = G(x)$ per obtenir

$$x = x(u) = G^{-1}(u) \quad (2.4)$$

podem generar nombres x distribuïts com $g(x)$ si tenim nombres u distribuïts uniformement en l'interval $(0, 1)$. \blacksquare

Un dels inconvenients que presenta aquest mètode és que no sempre es coneix la funció de distribució acumulada, o que no sempre és possible trobar una expressió adequada per a la inversa. A més a més, segons quina sigui l'expressió de la inversa, pot resultar lenta de calcular.

Exemple 2.2. Considerem X una variable aleatòria amb distribució exponencial de paràmetre λ , és a dir, amb funció de distribució de probabilitat

$$g(x) = \lambda e^{-\lambda x} \Rightarrow G(x) = 1 - e^{-\lambda x}$$

Invertint aquesta funció, obtenim

$$Z \equiv -\frac{1}{\lambda} \ln(1 - U)$$

Llavors, si U està distribuïda de forma uniforme, la variable aleatòria Z ho estarà de forma exponencial (figura 2.4).

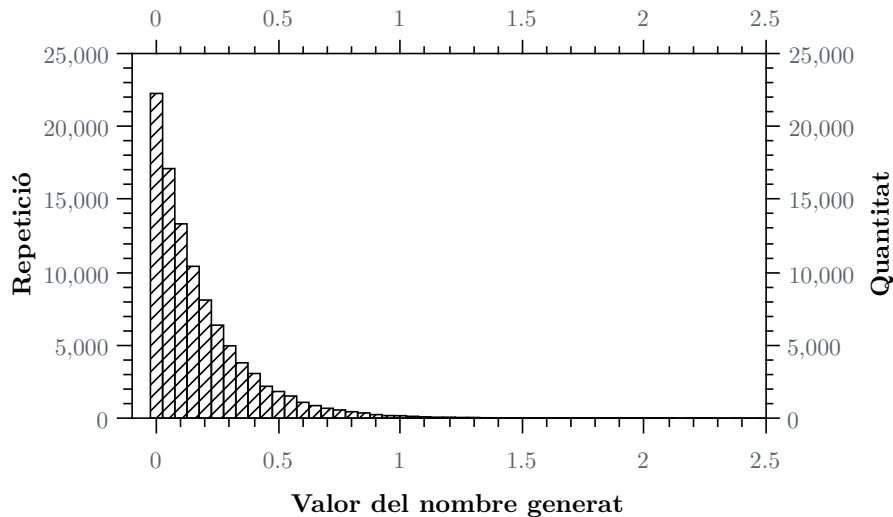


Figura 2.4: Histograma dels 100 000 nombres generats seguint una distribució exponencial amb $\lambda = 5$, emprant el mètode d'inversió \blacktriangle

Es pot demostrar que emprar la funció de distribució $g(x) \sim f(x)$ per generar el mostreig minimitza l'error en el mètode d'integració (mostreig d'importància¹). El problema és que idealment, $g(x) \equiv f(x) / \int_a^b f(x) dx$, que implicaria saber a priori el valor numèric de la integral, que és el que ens interessa trobar.

Una possible solució a aquest problema seria aproximar $g(x)$ a una funció més senzilla que la pròpia funció $f(x)$ (que comportaria possiblement un cert error), o bé, utilitzar mètodes de mostreigs dinàmics.

2.4 MÈTODES DE MOSTREIG DINÀMICS

Ara el conjunt de punts a mostrejar $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ no està predeterminat, sinó que x_{i+1} s'escull en funció del resultat de x_i .

Per implementar això s'utilitzen el que anomenem regles de rebuig o regles d'acceptació. La idea general de les regles de rebuig/acceptació és rebutjar/acceptar els punts x_{i+1} depenent de si $f(x_{i+1})$ incrementa o disminueix respecte $f(x_i)$, amb una certa probabilitat associada a l'acceptació.

REGLES D'ACCEPTACIÓ

En comptes d'imposar $g(x) \sim f(x)$ ens podem conformar amb imposar que, si $\rho_i(x)$ és la distribució de probabilitat de x_i , llavors s'ha de complir

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \rho_n(x) \propto f(x)$$

Teorema 2.2 (Condicció de tallat de balanç). *Una condició suficient per tenir la condició anterior és que es compleixi*

$$\rho(x)p(x \rightarrow y) = \rho(y)p(y \rightarrow x)$$

on $\rho(w)$ és la distribució de probabilitat de l'estat w , i $p(x \rightarrow y)$ és la probabilitat de transició $x \rightarrow y$. □

Segons les regles d'acceptació, tenim

$$p(x \rightarrow y) = \alpha(x \rightarrow y) \text{acc}(x \rightarrow y)$$

on α és la probabilitat de mostrejar y partint de x , i $\text{acc}(x \rightarrow y)$ és la probabilitat d'acceptar aquest mostreig. Per simplicitat, s'acostuma a fer servir una regla de mostreig simètrica: $\alpha(x \rightarrow y) = \alpha(y \rightarrow x)$, de manera que s'ha de complir

$$\frac{\rho(x)}{\rho(y)} = \frac{\text{acc}(y \rightarrow x)}{\text{acc}(x \rightarrow y)} \quad (2.5)$$

¹En estadística, el mostreig d'importància és una tècnica general per a l'estimació de les propietats d'una distribució particular, tenint únicament mostres generades a partir d'una distribució diferent de la distribució d'interès.

MÈTODE DE METRÒPOLIS

Mètode 2.2 (de Metrópolis clàssic). Consisteix en agafar la regla d'acceptació seguint aquest criteri:

$$\text{acc}(x \rightarrow y) = \begin{cases} \rho(y)/\rho(x) & \rho(y) < \rho(x) \\ 1 & \rho(y) > \rho(x) \end{cases} \quad (2.6)$$

■

Exemple 2.3. A la collectivitat canònica, tenim $\rho(\vec{x}) = e^{-\beta H(\vec{x})}/Z$. Llavors, es tracta de fer un canvi aleatori en una partícula (o conjunt de partícules), i acceptar el canvi seguint la següent regla d'acceptació:

$$\text{acc}(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \begin{cases} e^{-\beta[H(\vec{y})-H(\vec{x})]} & H(\vec{y}) > H(\vec{x}) \\ 1 & H(\vec{y}) < H(\vec{x}) \end{cases}$$

Observem que això té la mateixa interpretació física que esperariem de la collectivitat canònica:

- Límit $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$): el sistema només accepta canvis que minimitzen l'energia:

$$\text{acc}(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \begin{cases} 0 & H(\vec{y}) > H(\vec{x}) \\ 1 & H(\vec{y}) < H(\vec{x}) \end{cases}$$

- Límit $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$): el sistema accepta tots els canvis, cosa que maximitza l'entropia.

▲

En simulacions de dinàmica molecular, segons les variables del sistema que es mantinguin constants, (de la mateixa manera que a la termodinàmica), podem definir diferents collectivitats.

COLLECTIVITAT NVT (CANÒNICA)

Apliquem un canvi aleatori en la posició² d'una partícula (escollida aleatòriament), i utilitzem

$$\text{acc}(\vec{q} \rightarrow \vec{q}^*) = \begin{cases} e^{-\beta[H(\vec{q}, \vec{p})-H(\vec{q}^*, \vec{p})]} & H(\vec{q}^*, \vec{p}) > H(\vec{q}, \vec{p}) \\ 1 & H(\vec{q}^*, \vec{p}) < H(\vec{q}, \vec{p}) \end{cases} \quad (2.7)$$

²En general, només es canvia la posició, de manera que la velocitat de les partícules no pateix cap canvi aleatori.

COLLECTIVITAT NPT

La collectivitat NPT reproduïx les condicions experimentals típiques (T i P constants).

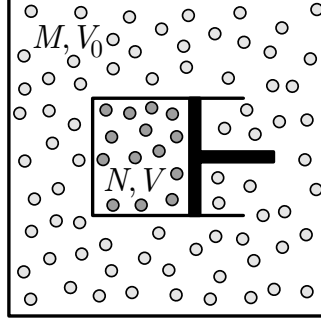


Figura 2.5: Sistema amb dues regions amb pressió P i temperatura T constants

Sabem que la funció de partició del sistema de la figura 2.5 (suposant que les úniques variables d'interès són les de posició) és

$$Z(N, V, T) = Z_1 \cdot Z_2 = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\vec{q} e^{-\beta H(\vec{q})} \frac{1}{h^{3(M-N)} (M-N)!} \int d\vec{q}^* e^{-\beta H(\vec{q}^*)}$$

on $\vec{q} = q_1, \dots, q_N$ i $\vec{q}^* = q_{N+1}, \dots, q_M$. Fent el canvi de variables $s_i = q_i/L$ i suposant que a la regió 2 tenim partícules sense interacció, obtenim

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int ds_1 \dots ds_N e^{-\beta H(s_1, \dots, s_N)} \frac{(V - V_0)^{M-N}}{h^{3(M-N)} (M-N)!}.$$

Calculem ara el límit de $(V - V_0)^{M-N}$ considerant que $M \gg N$ i $V_0 \gg V$:

$$\begin{aligned} \lim \left\{ (V - V_0)^{M-N} \right\} &= \lim \left\{ V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{M-N} \right\} = V_0^{M-N} e^{-(M-N)V/V_0} \\ &\approx V_0^{M-N} e^{-\beta P V} = V_0^{M-N} e^{-\beta P V}. \end{aligned}$$

Així doncs, considerant que el volum és variable, la funció de partició es pot escriure com

$$Z(N, P, T) \propto \int dV \int ds_1 \dots ds_N e^{-\beta H(s_1, s_N)} V^N e^{-\beta P V} = \int dV \int ds_1 \dots ds_N e^{-\beta H_{\text{eff}}}$$

on H_{eff} és l'Hamiltonià efectiu:

$$H_{\text{eff}} = H + PV - \frac{N}{\beta} \ln V \quad (2.8)$$

Lavors ara podem emprar el mètode de Metrópolis amb l'Hamiltonià efectiu, H_{eff} :

$$\text{acc}(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \begin{cases} e^{-\beta[H_{\text{eff}}(\vec{y}) - H_{\text{eff}}(\vec{x})]} & H_{\text{eff}}(\vec{y}) > H_{\text{eff}}(\vec{x}) \\ 1 & H_{\text{eff}}(\vec{y}) < H_{\text{eff}}(\vec{x}) \end{cases} \quad (2.9)$$

COLLECTIVITAT DE GIBBS

És una barreja de les collectivitats NVT , NPT , i μPT . És important perquè és la manera més senzilla d'estudiar coexistència de fases.

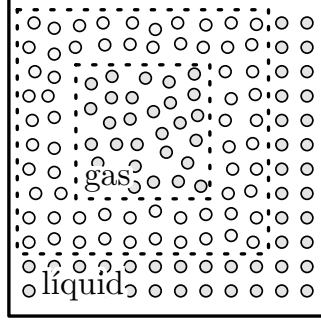


Figura 2.6: Coexistència de fase gasosa i líquida

Posant bé les condicions inicials, s'hauria de poder determinar bé les regions amb una fase determinada, però el problema és que la regió entre les fases és (i) inestable, i (ii) en general, molt ampla.

La collectivitat de Gibbs és l'única solució computacionalment ràpida per aquest problema (Panagiotopoulos, 1994). Al final, sense entrar en detalls en el desenvolupament, les regles d'acceptació de la collectivitat són:

- Alteració aleatòria de la posició de la partícula:

$$\text{acc}(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \begin{cases} e^{-\beta[H(y)-H(x)]} & H(y) > H(x) \\ 1 & H(y) < H(x) \end{cases} \quad (2.10a)$$

- Alteració del volum:

$$\text{acc}(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \begin{cases} \left[\frac{V_1(y)}{V_1(x)} \right]^{N_1+1} \left[\frac{V_2(y)}{V_2(x)} \right]^{N_2+1} e^{-\beta[H(y)-H(x)]} & H(y) > H(x) \\ 1 & H(y) < H(x) \end{cases} \quad (2.10b)$$

- Alteració (intercanvi) de partícules:

$$\text{acc}(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \begin{cases} \frac{N_1}{N_2+1} \frac{V_2}{V_1} e^{-\beta[H(y)-H(x)]} & H(y) > H(x) \\ 1 & H(y) < H(x) \end{cases} \quad (2.10c)$$

REFERÈNCIES

- [1] D. Frenkel i B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2nd ed., 2002.