Počítačové simulace a statistická mechanika

Model = soubor aproximaci přijatých za účelem popisu určitého systému

- okrajové podmínky
- mezimolekulové interakce

Statistické zpracování – průměrování – ve fázovém nebo konfiguračním prostoru

Modelový Hamiltonián $H = T + V$

- definuje typy interakcí v systému *(příklady)*

Statistická analýza – principiálně vede k exaktním výsledkům pro konkrétni (modelový) Hamiltonián

Počet uvažovaných bodů v konfiguračním nebo fázovém prostoru (délka „trajektorie“) $\rightarrow \infty$

Výsledky jsou exaktní pro tento modelový Hamiltonián, nikoliv nezbytně pro korespondující reálný systém.

Limitace počítačových simulací – hardware

- Modelový Hamiltonián
- konečný (malý) počet částic
- konečná dékla trajektorie

Molekulvá dynamika

Sampling ve fázovém prostoru → trajektorie získaná integrací Newtonových pohybových rovnic

⇒ Dynamické vlastnosti
⇒ Statistický popis rovnováhy

Klasická MD
Ab initio MD
Kvantová MD

Monte Carlo metoda

Sampling konfiguračním prostoru → nutnost najít efektivní samplování

⇒Pouze rovnovážné vlastnosti

Trajektorie – chronologická sekvence konfigurací (příklad – Isingův model)

$$\nu(t) = (s_1, s_2, s_3, \ldots, s_{N-1}, s_N)$$

Bod v konfiguračním prostoru „navštívený“ v kroku „t“.

Pro libovolnou vlastnost systému G: $G_{\nu(t)} = G(s_1, s_2, \ldots, s_N)$

Střední hodnota pro trajektory s T kroky. $\langle G \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^{T} G_{\nu(t)}$

Přesné hodnoty pro $T \to \infty$ $\langle G \rangle = \lim_{T \to \infty} \langle G \rangle_T$

Trajektorie:
Ergodická
Zastoupení konfigurací v trajektorii musí odpovídat Boltzmannovské distribuci

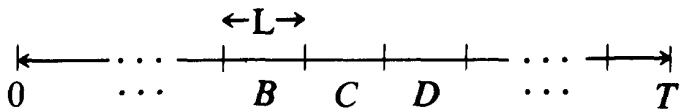
Ergodická hypotéza:
Pravděpodobnost konfigurací o stejné energii je stejná
- trajektorie – nezáleží odkud začneme
- jakýkoliv bod může být navštíven

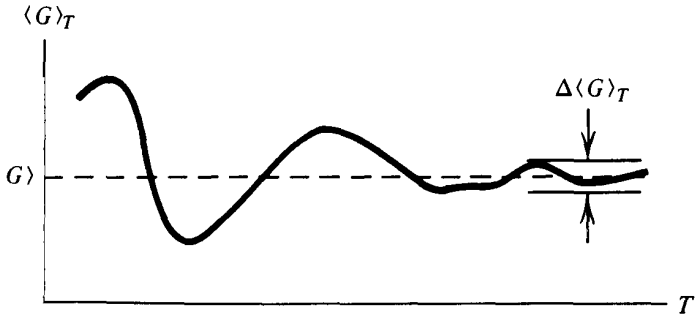
Skutečná simulace – T je konečné => $\langle G \rangle_T$ je přibližné

Reálné simulace

Analýza dílčích průměrů

$$\langle G \rangle^{(B)} = \frac{1}{L} \sum_{t \in B} G_{\nu(t)}$$





$$\langle G \rangle_T = (L/T) \sum_{I=A,B,\ldots} \langle G \rangle^{(I)}$$

$$\Delta \langle G \rangle_T = \left[(L/T)^2 \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G \rangle_T)^2 \right]^{1/2}$$

Standardní odchylka ~ statistická nejistota
(pro $T \to \infty$: $\Delta \sim T^{-1/2}$)

Potenciální problémy
Trajektorie lokalizována pouze v části konfiguračního prostoru (příklady)

Ergodická hypotéza:
Pravděpodobnost konfigurací o stejné energii je stejná.
- Nezáleží odkud trajektorie začne
- Jakýkoliv bod konfiguračního prostoru může být sámplován

HRUBÁ SÍLA -- numerická inegrace

Všechny body z konfiguračního prostoru se vybírají se stejnou pravděpodbností

$$G_{\nu(t)} \leftarrow \nu(t) \rightarrow E_{\nu(t)}$$

Partiční funkce a střední hodnoty:

$$Q = \sum_t \exp(-E_{\nu(t)} / kT)$$

$$\langle G \rangle_T = \frac{1}{Q} \sum_t G_{\nu(t)} \exp\left(-E_{\nu(t)} / kT\right)$$

Téměř nulová efektivita !

Příklad: Isingův 2-D model 20x20 mříž

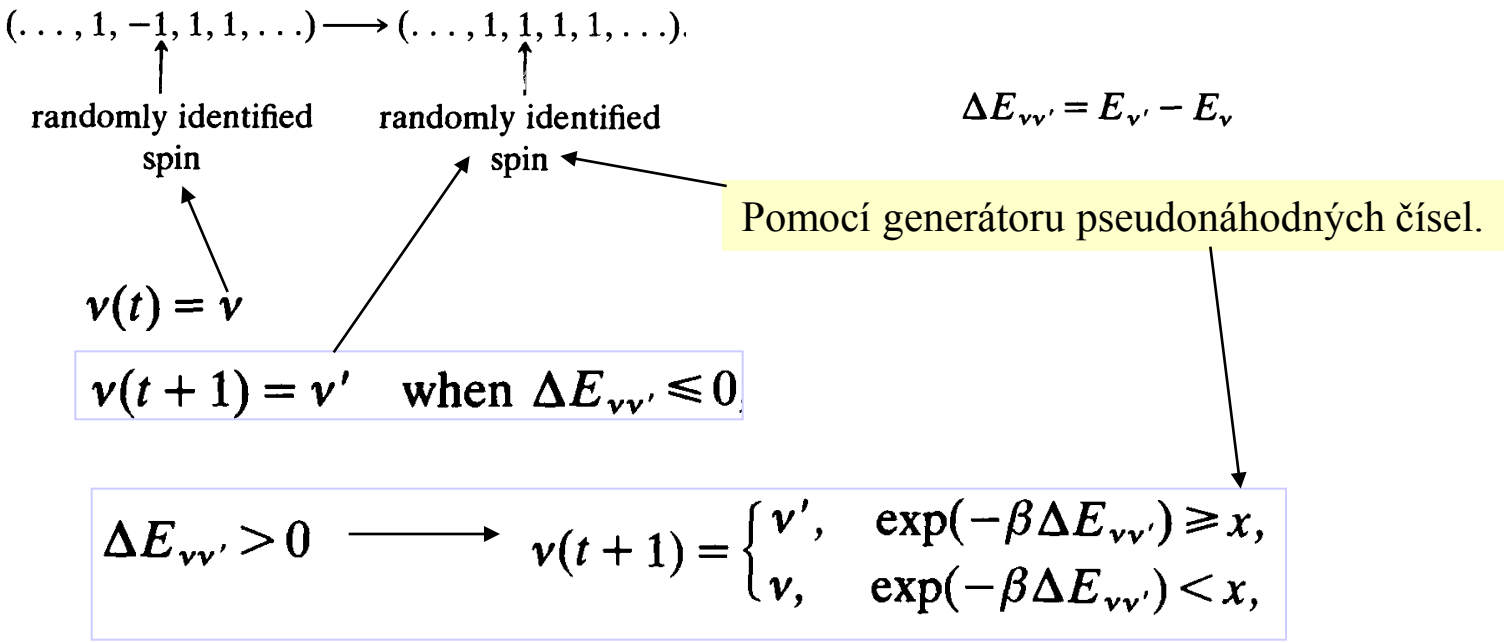
$2^{400} \sim 10^{100}$ konfigurací

Jiné samplingy pro Monte Carlo

Typicky stačí 10^6 konfigurací

Importance sampling – efektivně sámpluje pouze statisticky významné oblasti konfiguračního prostoru.

Sampling



Celý proces opakujeme T-krát

Metropolisův algoritmus, Metropolisův sampling, Importance sampling

Metoda Monte Carlo

1909 Lwow, Harward, Los Alamos
Vůbec první statistický sampling – Ulam (1940)
Spolu s Tellerem vlastní patent na výrobu vodíkové bomby
Problém je dosáhnout kritického tlaku – pomocí atomové bomby.



Stanislaw Ulam (1909-1984)

Metropolisův algoritmus
A Rosenbluth, M Rosenbluth, A Teller and E Teller, 1953
Práce označena za jednu z 10 nejdůležitějších v minulém století



Nicholas Metropolis (1915-1999)

Metropolisův sampling:

$$\langle G \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^{T} G_{\nu(t)}$$

$w_{\nu\nu'}$ … pravděpodobnost (za jednotku času), že systém ve stavu ν přejde do stavu ν'

„Transition probability matrix“

$$\dot{p}_\nu = \sum_{\nu'} [-w_{\nu\nu'} p_\nu + w_{\nu'\nu} p_{\nu'}],$$

V rovnováze musí být změna pravděpodobnosti nulová.

$$(p_{\nu'}/p_\nu) = \exp(-\beta \Delta E_{\nu\nu'}).$$

$$(w_{\nu\nu'}/w_{\nu'\nu}) = (p_{\nu'}/p_\nu) = \exp(-\beta \Delta E_{\nu\nu'}).$$

Splňuje-li trajektorie tyto podmínky → popisuje kanonický soubor v rovnováze.

$$w_{\nu\nu'} \propto \begin{cases} 1, & \Delta E_{\nu\nu'} \leqslant 0, \\ \exp(-\beta \Delta E_{\nu\nu'}), & \Delta E_{\nu\nu'} \geqslant 0. \end{cases}$$

Trajektorie odpovídá kanonickému souboru v rovnováze.

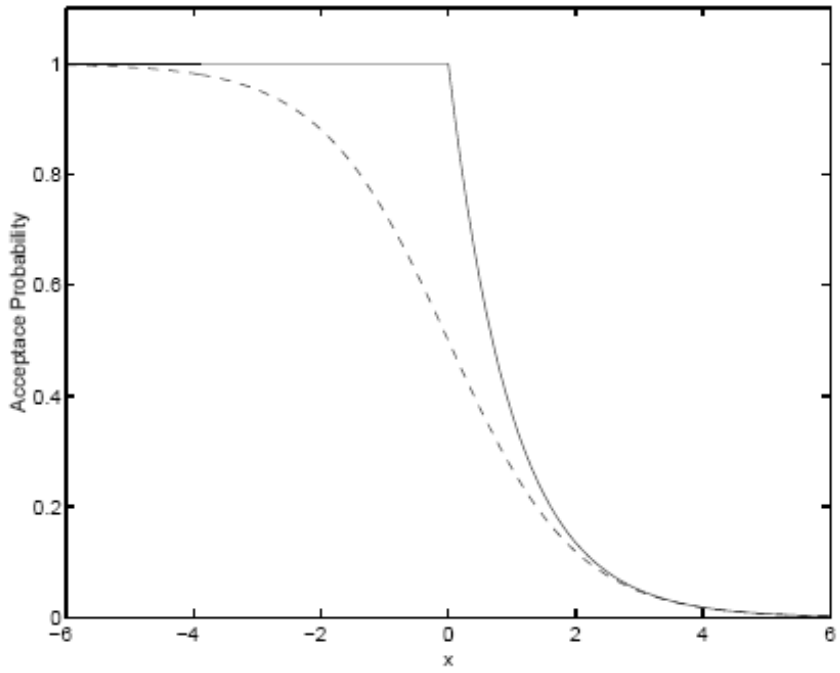


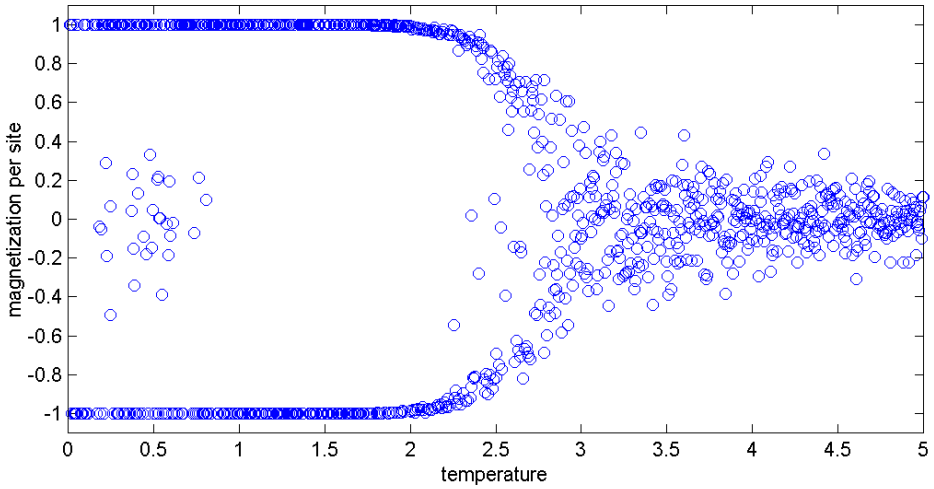
Figure 4: Acceptance probability p. The solid line refers to Metropolis sampling: $p = min\{1, \exp(-x)\}$. The dashed curve refers to Glauber dynamics: $p = 1/[1 + \exp(+x)]$. In the above $x = \beta\Delta E$.

RAND Uniformly distributed random numbers.
    RAND(N) is an N-by-N matrix with random entries, chosen from
    a uniform distribution on the interval (0.0,1.0).
    RAND(M,N) and RAND([M,N]) are M-by-N matrices with random entries.
    RAND(M,N,P,...) or RAND([M,N,P,...]) generate random arrays.
    RAND with no arguments is a scalar whose value changes each time it
    is referenced. RAND(SIZE(A)) is the same size as A.

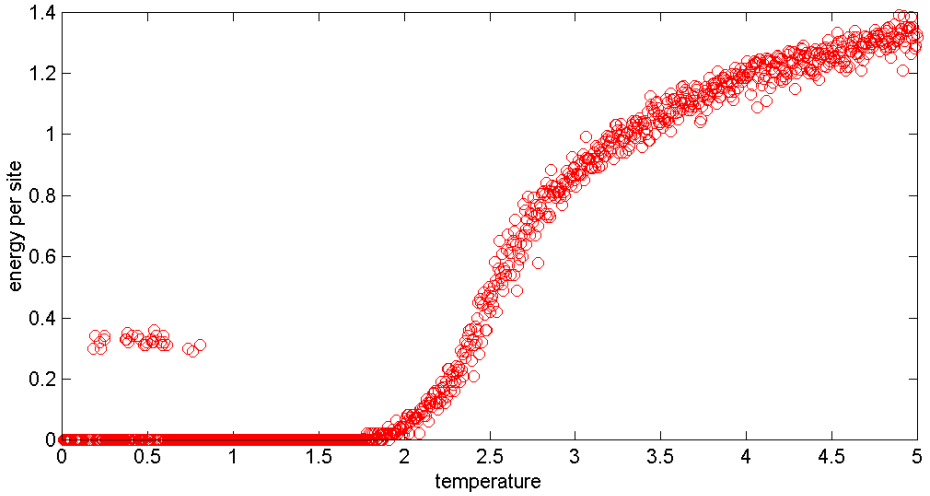
    RAND produces pseudo-random numbers. The sequence of numbers
    generated is determined by the state of the generator. Since MATLAB
    resets the state at start-up, the sequence of numbers generated will
    be the same unless the state is changed.

S = RAND('state') is a 35-element vector containing the current state
    of the uniform generator. RAND('state',S) resets the state to S.
    RAND('state',0) resets the generator to its initial state.
    RAND('state',J), for integer J, resets the generator to its J-th state.
    RAND('state',sum(100*clock)) resets it to a different state each time.

    This generator can generate all the floating point numbers in the
    closed interval [2^(-53), 1-2^(-53)]. Theoretically, it can generate
    over 2^1492 values before repeating itself.



1000 teplot
20x20 mřížka
350(x400) – ekvilibrace
650(x400) – sampling



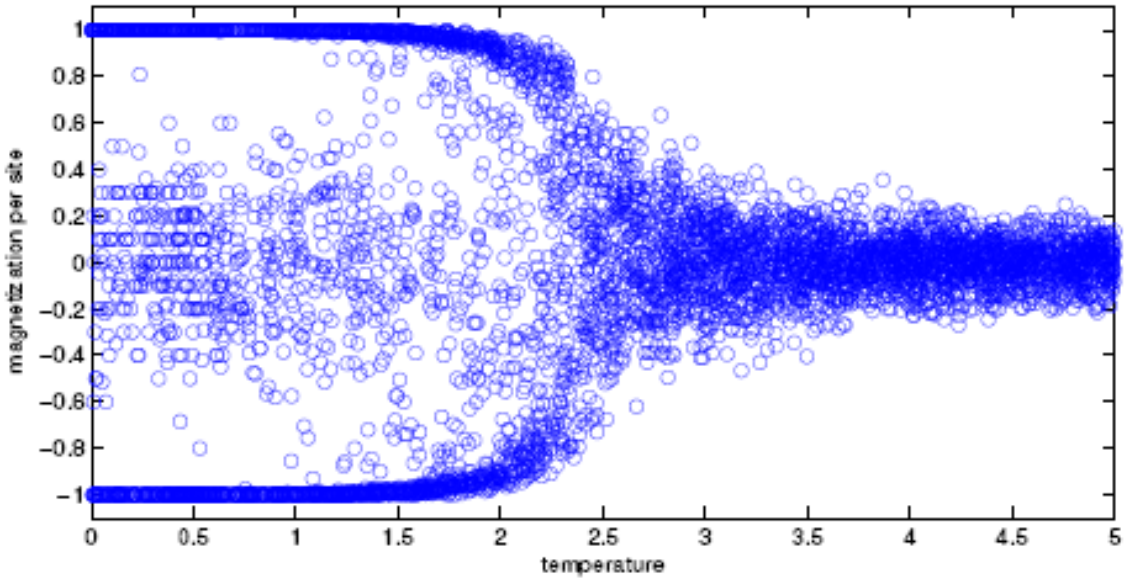
Onsager

$$T_c = 2.269 J / k_B$$

100 x 100 kubický grid

5000 simulací pro různé teploty

500 MC cyklů (přes všechny částice)



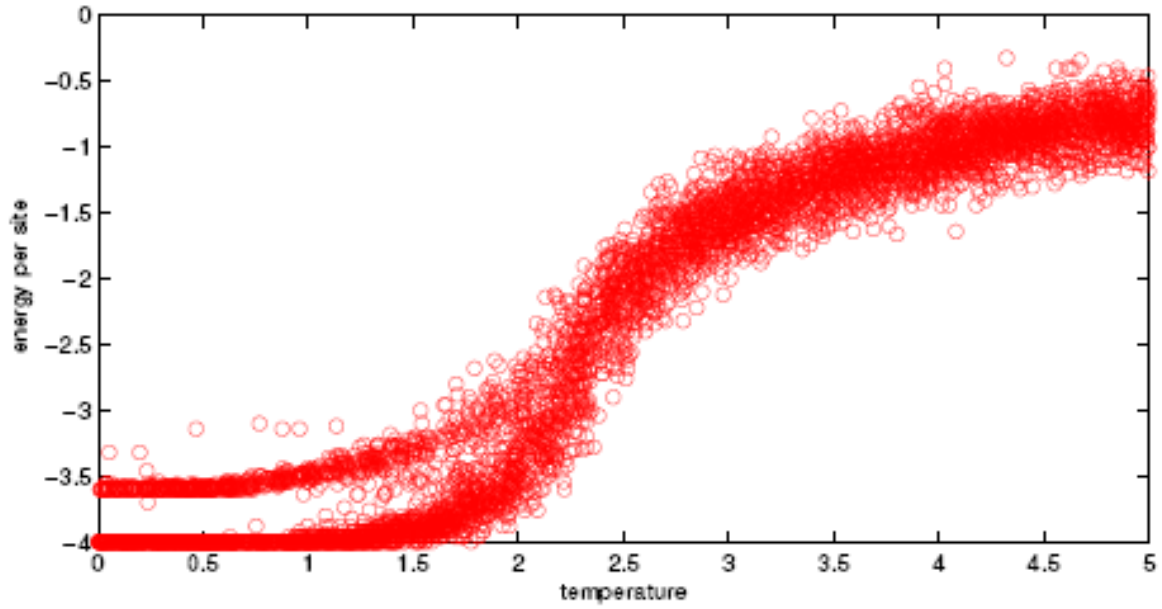


Figure 2: Energy per site, versus temperature.

Onsager

$T_c = 2.269 J/k_B$

Příkklad: Monte Carlos algoritmus pro roztok

Nevýhody Importance Sampling: splnění ergodické podmínky v případě vysokých barier

Random walk *vs.* Importance sampling

Mezní situace – můžeme definovat nějaký „hybridní“ algoritmus: **Non-Boltzmann sampling**

Systém s energiemi konfigurací $E_\nu^{(0)}$ pro který generujeme trajektorii pomocí IS.
Chceme analyzovat systém s energiemi konfigurací E_ν

$$E_\nu = E_\nu^{(0)} + \Delta E_\nu$$

Faktorizace Boltzmannovy pravděpodobnosti:

$$\exp\left(-\beta E_\nu\right) = \exp\left(-\beta E_\nu^{(0)}\right)\exp\left(-\beta \Delta E_\nu\right)$$

$$Q = \sum_\nu \exp\left(-\beta E_\nu\right) = \frac{Q_0}{Q_0}\sum_\nu \exp\left(-\beta E_\nu^{(0)}\right)\exp\left(-\beta \Delta E_\nu\right) = Q_0 \left\langle \exp\left(-\beta \Delta E_\nu\right)\right\rangle_0$$

$$\left\langle G\right\rangle = \frac{1}{Q}\sum_\nu G_\nu \exp\left(-\beta E_\nu\right) = \frac{Q_0}{Q}\left\langle G_\nu \exp\left(-\beta \Delta E_\nu\right)\right\rangle_0 = \frac{\left\langle G_\nu \exp\left(-\beta \Delta E_\nu\right)\right\rangle_0}{\left\langle \exp\left(-\beta \Delta E_\nu\right)\right\rangle_0}$$

Umbrella sampling.