

Моделирование макроскопических систем

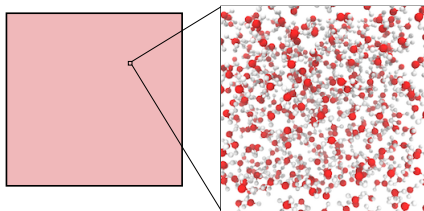
Иван Федянин

ВХК РАН

October 16, 2024

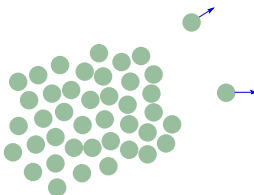
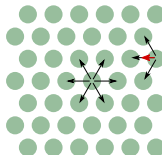
Очень чувствительный метод: флуоресцентная спектроскопия. Существуют приборы для образцов $\approx [1 \text{ мкл}]$. Пусть раствор в H_2O :

- $1 \text{ мкл} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}^3 = 1 \times 10^{21} \text{ \AA}^3$ или кубик со стороной $1 \times 10^7 \text{ \AA}^3$
(в $\approx 1 \times 10^6$ раз больше типичной ячейки кристалла)
- $1 \text{ мкл H}_2\text{O}$ весит $\approx 1 \text{ мг}$ и содержит 5.56×10^{-5} моль или 3.44×10^{19} молекул



Если образец *однородный*, тогда взяв *достаточный* элементарный объём получим правильное *среднее* свойство

- На границе и в объёме действуют разная суммарная сила



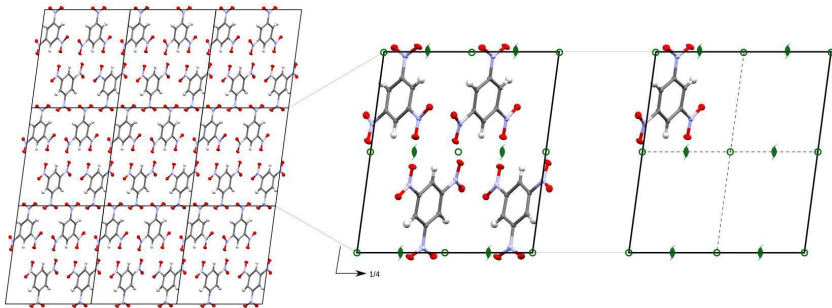
Но: наночастицы и нанокапли

Периодические граничные условия [Periodic boundary conditions, PBC]

задают условия для границ элементарного объёма и позволяют моделировать бесконечный объект.

В молекулярном моделировании условия: элементарный объём с любой стороны окружается собственными образами, т. е. ячейками, в которых положение частиц совпадает с центральной.

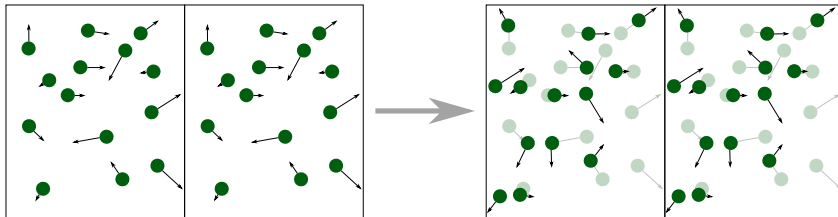
Пример физического объекта: идеальный кристалл.



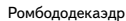
В реальном кристалле: дефекты, колебания, мозаичность, ...

- Кубическая решётка
- Решётка из параллелепипедов

В любом случае для системы с K частица, «улетающая» из ячейки через одну из граней «влетает» в ячейку с другой стороны.



Размер ячейки: баланс между масштабом задачи, вычислительной сложностью и нефизичными корреляциями.

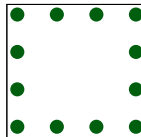
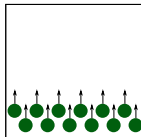
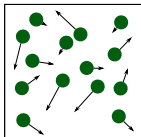


Более изотропны (лучше для жидкостей), расстояния между повторяющимися образами больше, чем для куба. Но — сложнее программировать!

Фазовое пространство, термодинамические свойства и статсумма

Состояние системы описывается точкой в фазовом пространстве $\Gamma = \{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$,

где $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ и $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ — векторы координат и импульсов *всех частиц*.



- **микроканонический ансамбль** (NVE) — изолированная система: постоянное число частиц, нет обмена энергией
- **канонический ансамбль** (NVT) — закрытая система в термическом равновесии со средой
- **большой канонический ансамбль** (μVT) — открытая система: может обмениваться тепловой энергией и веществом
- **изотермо-изобарический ансамбль** (NPT) — закрытая система при постоянном давлении

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = V_b + V_a + V_t + (V_{it}) + V_e + V_{vdw} + \dots$$

Важная величина, связывающая микросостояния с термодинамическими величинами — Z статистическая сумма (для N идентичных частиц):

$$Z = Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (2)$$

- Вероятность реализации микросостояния с энергией E определяется выражением

$$P_E = \frac{1}{Z_{NVT}} e^{-\beta E}$$

- Свободная энергия Гельмгольца NVT :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (3)$$

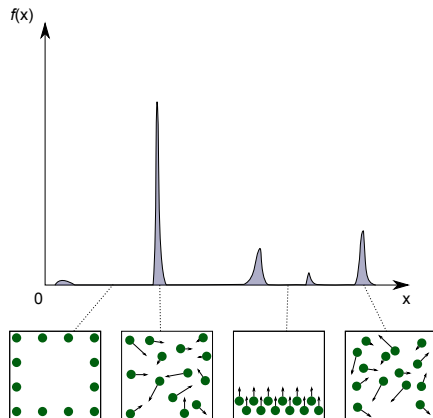
Для других ансамблей также можно записать

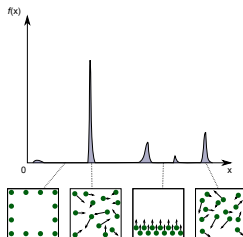
$$Z_{NVE} = X \int e^{-\beta \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E)} d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

и тогда

$$S = k_B \ln Z_{NVE}$$

и т. д.





● Молекулярная динамика

Использование законов (классической) механики для описания эволюции системы во времени. Частицы движутся, сталкиваются, ускоряются и замедляются. Вклад точки $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ в интеграл определяется «физичностью» движения частиц.

++ Моделирование динамических свойств, простота понимания, универсальность реализации.

— — Постоянное число частиц, «медленная сходимость».

● Монте-Карло

Новая точка $\Gamma(\mathbf{r})$ выбирается случайным образом. Учитывать или нет $\Gamma(\mathbf{r})$ при вычислении интеграла определяется соотношением энергий новой и старой конфигурации.

++ Очень большая гибкость, возможность работы с переменным числом частиц, «более быстрая сходимость».

— — Отсутствие универсальности, проблема с динамическими свойствами.

Молекулярная динамика

Как и в реальном мире *частицы движутся, сталкиваются, ускоряются и замедляются . . .*

Точки в фазовом пространстве зависят от времени:

$$\Gamma = \Gamma(t) = \Gamma(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$$

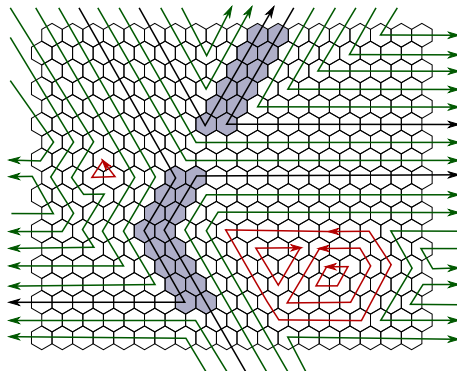
Эргодическая гипотеза состоит в том, что

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{\int A(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{time} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\Gamma(t)) dt$$

При равной вероятности состояний система будет проводить в этих состояниях одинаковое время, и усреднение по состояниям можно заменить усреднением по времени.

Если за бесконечное время система пройдёт все точки фазового пространства, она является эргодичной.

Но этот вклад в интеграл по времени будут давать только значимые точки Γ , т. к. мы моделируем реальную эволюцию системы во времени.



Движения по траекториям Γ , шестиугольники — точки фазового пространства $\Gamma(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$. Зелёным обозначены обычные траектории, красным — циклические траектории, чёрным — траектории, проходящие вблизи барьера.

Adapted from M. Allen and D. Tildesley "Computer Simulation of Liquids", Oxford University Press, 1989

Пользуемся законами Ньютона!

С одной стороны, для каждой частицы

$$F(t) = ma(t) = m \frac{dv(t)}{dt} = m \frac{d^2 r(t)}{dt^2}$$

с другой,

$$F = - \frac{dV(r)}{dr}$$

$$m \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = - \frac{dV(r)}{dr}$$

$$m \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i$$

(4)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\Gamma(t)) dt \approx \frac{1}{N\Delta t} \sum_{n=0}^N A(\Gamma(t + n\Delta t))\Delta t = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N A(\Gamma(t + n\Delta t))$$

Задача: по значениям $r(t)$ и $v(t)$ найти $r(t + \Delta t)$ и $v(t + \Delta t)$

Можно просто разложить в ряд:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \dots$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2m}f(t)\Delta t^2 + \dots$$

Если оборвать выражение после квадратичного члена, то получается простейший алгоритм интегрирования Эйлера — плохой алгоритм (нефизичный: необратимый во времени и др.), и очень быстро накапливающий численные ошибки.

Алгоритм VERLET [фр. Loip Verlet]: снова раскладываем в ряд:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

и аналогично, но с минусом

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

Складываем два разложения

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

или поскольку

$$m \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = - \frac{dV(r)}{dr} \equiv F(t) \Rightarrow \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = \frac{F(t)}{m}$$

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{1}{2} \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 \quad (5)$$

В выражении (5) напрямую не используются скорости! Если они нужны, то вместо сложения можно вычесть разложения выше, и тогда

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

Алгоритм LEAPFROG [англ. чехарда]:

$$v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

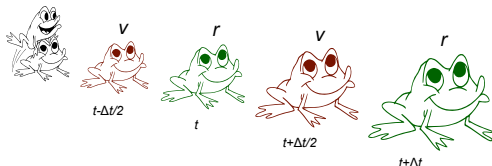
$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$$

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

(6)

Необходимо запоминать значения с двух предыдущих шагов ($t - \Delta t$ и $t - \frac{\Delta t}{2}$). При этом значения r и v рассчитываются в разные моменты времени и как бы «перепрыгивают» друг друга:



Элементарная ячейка и число частиц: чем больше, тем лучше:

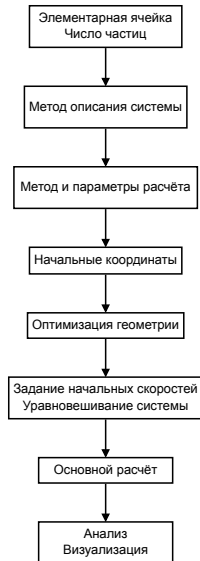
- меньше корреляций;
- больше возможности для усреднения;
- вычислительная сложность шага для ММ $O(N \log(N))$ или $O(N^2)$; для квантовой химии не меньше $O(N^3)$; от числа шагов — линейная.

Метод описания системы:

- классическая ММ;
- квантовая химия (HF, DFT): Борн-Оппенгеймер или Кар-Паринелло;
- смешанный метод (QM/MM).

Метод и параметры расчёта:

- ансамбль, требуемые термодинамические параметры (T, P, E, ...);
- алгоритм интегрирования (VERLET, LEAPFROG и т.д.);
- термостат (Nose-Hoover, Berendsen и т.д.);
- временной шаг: — порядка $1 \text{ фс} = 1 \times 10^{-15} \text{ с}$. Задаётся не меньше времени элементарного процесса: для инертных газов 10 фс — ОК, при прямом учёте связей X—H 1 фс — много (из-за высокой частоты их колебаний).
- Число шагов — достаточное для обеспечения достаточного усреднения по времени, чтобы общее время было не меньше чем характеристическое время процесса.



Этапы расчёта методом молекулярной динамики (2)

Начальные координаты:

- для молекул «нормальная» геометрия;
- расположение молекул — не обязательно, но желательно избегать слишком коротких контактов.

Оптимизация геометрии:

- Цель — свести все силы на атомах в 0, т.е. получается система в (локальном) минимуме при 0 К.

Начальные скорости:

- В зависимости от кинетической энергии/температуры на каждую степень свободы вычисляется как:

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

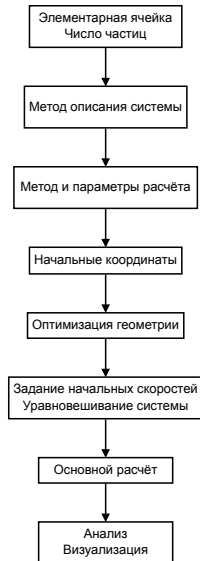
- Для больших температур, возможно, нагрев в несколько этапов с уравниванием на каждом этапе.

Уравнивание системы [equilibration]:

- До прекращения сильных изменений энергии/температуры из-за плохого начального приближения и произвольно присвоенных скоростей.

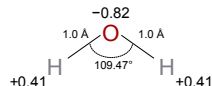
Основной расчёт:

- Требуемое число шагов с сохранением траектории для последующего анализа.



Жидкая вода

- Силовое поле SPC (трёхточечное, с параметрами близкими к TIP3P)
- $T = 298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$
- Кубическая ячейка с параметром $\approx 20 \text{ \AA}$:
19.9807 $\text{\AA}$ для плотности воды $0.99757 \text{ г см}^{-3}$
- 266 молекул H_2O
- NVT ансамбль с термостатом Нозе-Хувера
- 200000 шагов по $0.001 \text{ пс} = 1 \text{ фс} \Rightarrow$ всего 0.2 нс
- Алгоритм интегрирования LEAPFROG



Метод Монте-Карло

Пусть нам нужно вычислить интеграл

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

При численном интегрировании с разбиением области интегрирования на N интервалов длиной $(b - a)/N$ (метод прямоугольников, трапеций и т. д.)

$$I = \frac{b - a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (7)$$

Тот же интеграл можно переписать через среднее значение $\langle f(x) \rangle$ на интервале $[a, b]$

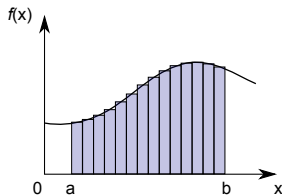
$$I = \int_a^b f(x) dx = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (8)$$

Пусть x_k — случайно выбранные точки из равномерного распределения в диапазоне $[a, b]$, тогда

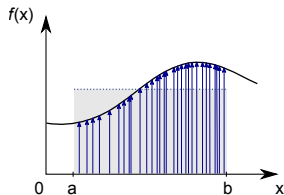
$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_k)$$

С учётом формулы (8) получаем в точности выражение (7):

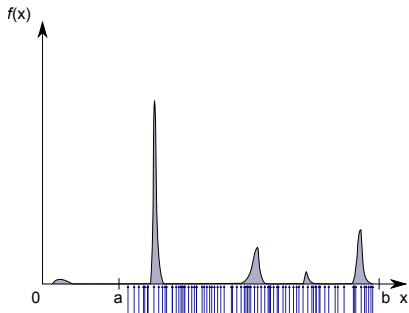
$$I = \frac{b - a}{N} \sum_{k=0}^N f(x_k)$$



Метод прямоугольников



Случайная выборка



Случайная выборка для «плохой» функции

$$\int_a^b w(x) \, dx = 1$$

TO

$$I = \int_a^b f(x) \, dx = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{w(x)} \right] w(x) \, dx \quad (9)$$

Если выбирать случайные значения в соответствии с распределением $w(x)$, то

$$I \approx \left\langle \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \right\rangle_{trials} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \quad (10)$$

Для равномерного распределения $w(x) = 1/(b - a) = \text{const}$, и снова получается

$$I = \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

Не интересно! Нужно, чтобы $w(x)$ как можно больше походила на нашу функцию,

t. e. $f(x)/w(x) \approx \text{const}$

И для молекулярных ансамблей у нас есть такая функция!

Вспомним выражение для определения средней величины, которая сейчас будет зависеть только от координат атомов.

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}{\int e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}} \quad (11)$$

Вспомним, что статсумма Z определяет вероятности нахождения системы в точке $\mathbf{r}$, или в классическом приближении на элементарный объём плотность вероятности:

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})}}{\int e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})}}{Z}$$

Поэтому выражение (11) можно переписать как

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

Правда пока вычисление $\langle A \rangle$ это никак не упрощает, т. к. для вычисления $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ нужно считать интеграл для статсуммы.

Объединяя выражения (10) и (11):

$$I \approx \left\langle \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \right\rangle_{\text{trials}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \quad \langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Получаем:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{A(\mathbf{r}_i) \mathcal{N}(\mathbf{r}_i)}{w(\mathbf{r}_i)} \quad (13)$$

Заметим, что в (13) как $w(\mathbf{r})$, так и $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ — плотности вероятности. Также помним, что (12) выполняется, только когда точки берутся в соответствии с $w(\mathbf{r})$.

Но что, если выбрать $w(\mathbf{r}) = \mathcal{N}(\mathbf{r})$? Тогда всё совсем просто:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(\mathbf{r}_i) \quad (14)$$

Но как выбирать точки из $\mathcal{N}(\mathbf{r})$? Ведь оно вычисляется через статсумму ...

Но что если нам нужно знать не абсолютную, а относительную вероятность для двух точек $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$? Тогда мы, по сути, избавляемся от Z :

$$\frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)} = e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))} \quad (15)$$

Выражение (15) будет выполняться, если вероятность нахождения системы в состоянии $\mathbf{r}$ будет пропорционально $\mathcal{N}(\mathbf{r})$, или фактору Больцмана с любым каким коэффициентом (не обязательно $1/Z$).

Для практических целей нам нужно научиться таким образом выбирать вероятность перехода из точки $\mathbf{r}_1$ в $\mathbf{r}_2$, $\pi(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$, чтобы выражение (15) выполнялось.

Фактически, зная предыдущую конфигурацию $\mathbf{r}_1$ мы либо должны сгенерировать новую конфигурацию $\mathbf{r}_2$ — (например, сместив атом) и принять или отвергнуть её с определённой вероятностью.

Если мы сгенерируем M различных конфигураций системы из Γ (причём намного большим, чем точек в Γ), то необходимо, чтобы $m(\mathbf{r})$ — число конфигураций вблизи $\mathbf{r}$ было пропорционально $\mathcal{N}(\mathbf{r})$.

Более того, если система в равновесии, то равновесия среднее число шагов $\mathbf{r}_1$ в $\mathbf{r}_2$ не должен нарушать равновесия, т. е. среднее число переходов из точки $\mathbf{r}_1$ должно быть равно среднему числу переходов из остальных точек в $\mathbf{r}_1$, или даже более строго: среднее число переходов из $\mathbf{r}_1$ в $\mathbf{r}_2$ должно компенсироваться таким же числом переходов из $\mathbf{r}_2$ в $\mathbf{r}_1$

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)\pi(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_2)\pi(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$$

В строгом выводе рассматриваются две величины: вероятность того, что шаг будет сделан $\alpha(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$, и вероятность того, что он будет принят $\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$; тогда

$$\pi(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1) = \alpha(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) \times \text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$$

В чаще всего используемом симметричном варианте $\alpha(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \alpha(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$, поэтому

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_2)\text{acc}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$$

И окончательно

$$\frac{\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)}{\text{acc}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)} = e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))}$$

(16)

$$\frac{\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)}{\text{acc}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)} = e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))} \quad (16)$$

Этому соотношению отвечает много схем, самая известная носит **фамилию (!)** Метрополиса.

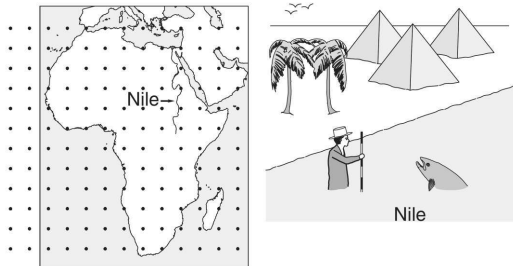
$$\begin{aligned} \text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) &= \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)}, & \text{если } \mathcal{N}(\mathbf{r}_2) < \mathcal{N}(\mathbf{r}_1) \\ &= 1, & \text{если } \mathcal{N}(\mathbf{r}_2) \geq \mathcal{N}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (17)$$

Шаг будет безусловно принят, если $\mathcal{N}(\mathbf{r}_2) \geq \mathcal{N}(\mathbf{r}_1)$, что то же самое что $\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) \leq \mathcal{V}(\mathbf{r}_1)$.

Если энергия новой конфигурации выше, то вероятность принятия шага определяется фактором Больцмана $e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))}$ из (16).

Очевидно, что в методе Метрополиса $0 < e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))} \leq 1$.

На практике генерируется случайное число Y из (псевдо)равномерного распределения в диапазоне $[0, 1]$ и шаг принимается, если $Y < e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))}$.



Измерение глубины Нила обычным интегрированием и методом Монте-Карло

From D. Frenkel and B. Smit "Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications", Academic Press, 2002

Необходимое число шагов:

- обычно намного выше, чем в молекулярной динамике для достижения сходимости;
- иногда несколько независимых моделирований с разных начальных конфигураций

Но требует намного меньше расчётов! И хорошо параллелится.

Случайный шаг: случайное смещение одного или нескольких атомов, поворот молекулы или жёсткой группы и т. д.

- например $x_2 = x_1 - 0.5 * (RAND)(0, 1) * \delta_{max}$
- слишком большое смещение — слишком мало принятых шагов $\Rightarrow$ медленная сходимость
- слишком малое смещение — слишком много принятых шагов $\Rightarrow$ медленная сходимость
- хорошо, чтобы $\approx 50\%$ было принято, но это не точно.
- лучше всё-же смещать один атом/группу

Расчёт энергии:

- При смещении одного атома/группы приходится перерасчитывать только связанные с ними части энергии

