

Symulacje MC cieczy

Plan wykładu:

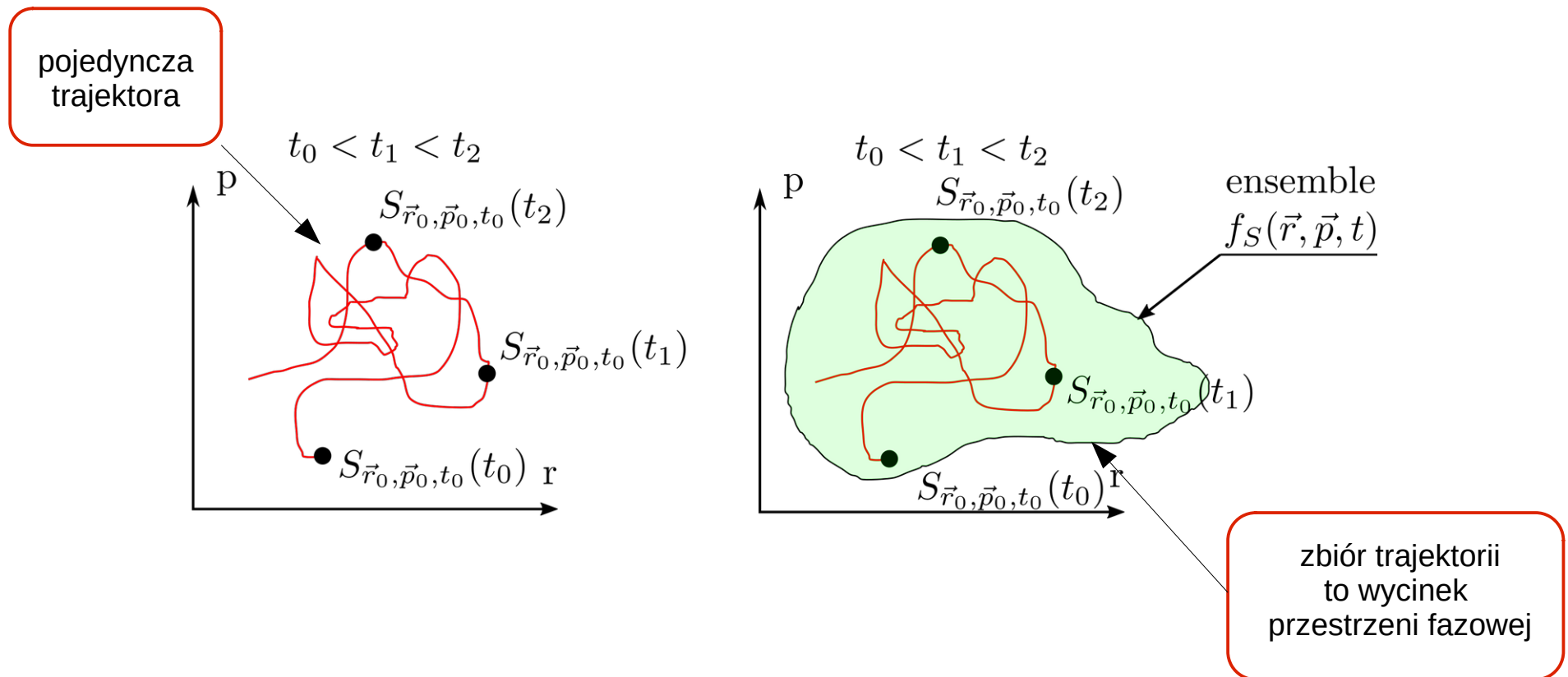
- klasyfikacja zespołów statystycznych
- wartości średnie, fluktuacje, obserwable
- wybrane modele wody
 - model TIP
 - model Mercedes-Benz
 - obroty przestrzenne w 3D – kwaterniony
- własności strukturalne cieczy:
 - funkcja korelacji par
- przykładowe symulacje własności wody

Literatura:

- D. Frenkel, B. Smit, „**Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**”, Academic Press
- M.P.Allen, D. J. Tildesley, „**Computer simulation of liquids**”, Oxford University Press
- J.P. Hansen, I.R. McDonald, „**Theory of simple liquids**”, Academic Press
- J.B. Kuipers, „**Quaternions and rotations sequences: a primer with applications to orbits, aerospace and virtual reality**”, Princeton University Press
- K.A.T. Silverstein, et al., „**A simple model of water and the hydrophobic effect**”, J. Am. Chem. Soc. 120, (1998), 3166
- C.L.Dias, et al., „**Three-dimensional Mercedes-Benz model for water**”, J. Chem. Phys. 131, (2009) 054505
- A. Scukins, et al., „**Molecular dynamics implementation of BN2D or Mercedes-Benz water model**”, Comp. Phys. Comm. 190, (2015) 129
- T. Hynninen, et al., „**A molecular dynamics implementation of the 3D Mercedes-Benz water model**”, Comp. Phys. Comm. 183, (2012) 363

Mechanika statystyczna

- klasyczna (fenomenologiczna) termodynamika bazuje na wielkościach makroskopowych jak: temperatura (T), ciśnienie (P), ciepło (C), w celu opisanie własności termodynamicznych układu
- układ makroskopowy zbudowany jest z atomów/cząsteczek, które są w stanie równowagi termodynamicznej, można sobie wyobrazić wiele podobnych układów o tych samych własnościach (P,T,V,N) ale różniących się położeniami i prędkościami atomów/cząsteczek – zbiór takich układów stanowi **zespół statystyczny**
- atomy/cząsteczki w sposób ciągły zmieniają swoje położenie i prędkości, co odpowiada zmianie położenia układu w **przestrzeni fazowej** (ta zawiera wszystkie możliwe położenia i pędy cząstek)
 - układ porusza się wzdłuż pewnej trajektorii w przestrzeni fazowej



- zbiór wszystkich wektorów odpowiadających zespołowi statystycznemu stanowi mały wycinek przestrzeni fazowej, ponadto układ może przebywać w pewnych obszarach dłużej niż w innych - to oznacza, że do opisu statystycznego potrzebna jest fgp: $f_{ens}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$

$$\int d^{3N} r d^{3N} p f_{ens}(\vec{r}, \vec{p}, t) = 1 \quad (\vec{r}, \vec{p}) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$$

- znajomość $f_{ens}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ pozwala obliczyć dowolną wielkość dynamiczną $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$

$$\langle A \rangle_{ens} \equiv \frac{\int d^{3N} r d^{3N} p A(\vec{r}, \vec{p}) f_{ens}(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\int d^{3N} r d^{3N} p f_{ens}(\vec{r}, \vec{p}, t)}$$

- problem polega jednak na tym, że f_{ens} w ogólnym przypadku pozostaje nieznana (olbrzymia liczba zmiennych)
- MD i MC pozwalają jednak utrzymywać układ w stanie odpowiadającym pojedynczej trajektorii, która obejmuje interesujący nas wycinek przestrzeni fazowej, inaczej:

pojedyncza (długa) trajektora odpowiada próbkowaniu fgp zespołu statystycznego,

natomiast na podstawie **twierdzenia ergodycznego** możemy szacować odpowiednie wielkości dynamiczne

relacja MD ↔ MC:

krok czasowy w MD odpowiada jednej iteracji w MC

zmiana położeń i pędów w przestrzeni fazowej trajektoria

- zgodnie z tw. ergodycznym, średnia liczona wzdłuż długiej trajektorii (w jej stacjonarym fragmencie) stanowi odpowiednik średniej liczonej dla zespołu statystycznego

$$\langle A \rangle_{ens} = \int d^{3N}r d^{3N}p A(\vec{r}, \vec{p}) f_{ens}$$

$$\langle A \rangle_{ens} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A \rangle_t = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(S_{\vec{r}_0, \vec{p}_0, t_0}(t)) dt'$$

- wielkości makroskopowe (P, T, E, i inne) mogą być wyznaczone bazując jedynie na informacjach pochodzących z jednego układu, ale podlegającego ciągłym zmianom w czasie
- w MD wygląda to jak poniżej

$$\Delta t = \frac{t_{max}}{n} \quad t_i = t_0 + i \cdot \Delta t, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n$$

$$\langle A^m \rangle_t \approx \overline{A^m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A^m(S_{\vec{r}_0, \vec{p}_0, t_0}(t_i)), \quad m = 1, 2$$

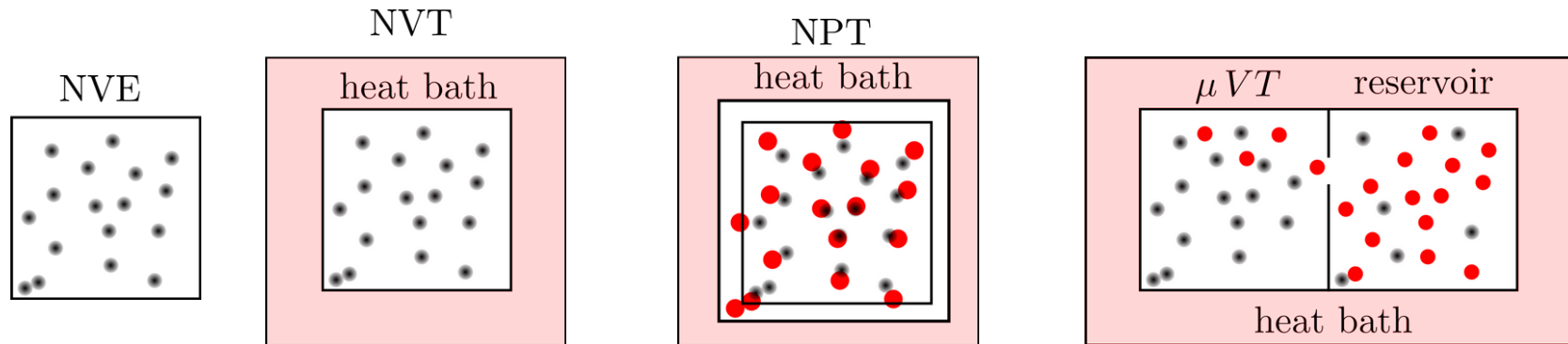
$$var(A) = \langle A^2 \rangle_t - \langle A \rangle_t^2 \quad - \text{wariancja jest miarą fluktuacji}$$

... a symulacje MC omówimy bardziej szczegółowo

- rodzaje zespołów statystycznych

- mikrokanoniczny: $N, V, E = \text{const}$
- kanoniczny: $N, V, T = \text{const}$
- izobaryczno-izotermiczny: $N, P, T = \text{const}$
- wielki kanoniczny: $\mu, V, T = \text{const}$

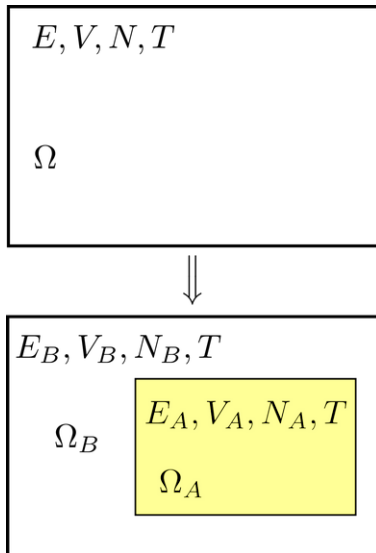
N – liczba cząstek w układzie
 V – objętość
 E – całkowita energia
 P – ciśnienie
 T – temperatura
 $\mu = E(N) - E(N-1)$ – potencjał chemiczny



- NVE - ma głównie znaczenie teoretyczne – trudno jest zrealizować eksperymentalnie układ całkowicie odizolowany od otoczenia
- NVT - utrzymywana jest stała temperatura poprzez silne sprzężenie z kąpielą cieplną, energia układu zmienia się w czasie
- NPT - poprzez kontakt z rezerwuarem ciepła układ utrzymuje stałą temperaturę, zmienia się energia i objętość (aby zapewnić stałe ciśnienie)
- μVT – stała temperatura i potencjał chemiczny, ale energia czy liczba cząstek w układzie może się zmieniać

Zespół kanoniczny (NVT)

- w MC wykorzystujemy elementy mechaniki statystycznej, w tej opis dotyczy mikrostanów oraz prawdopodobieństwa ich realizacji



$$E = E_A + E_B \quad - \text{energia układu}$$

$$V = V_A + V_B \quad - \text{objętość}$$

$$N = N_A + N_B \quad - \text{całkowita liczba cząstek}$$

$T = \text{const}$ – temperatura w obu podukładach

energia swobodna Helmholtza

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln \Omega$$

$$\Omega(E, V, M) \quad - \text{liczba stanów o energii } E$$

$$\Omega = \Omega_A(E_A, V_A, N_A) \cdot \Omega_B(E_B, V_B, N_B) \equiv \Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_B)$$

$$\ln(\Omega) = \ln(\Omega_A \Omega_B) = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B$$

Znajdźmy taką E_A dla której Ω przyjmuje największą wartość – szukamy ekstremum

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E_A} \right)_{N, V, E} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_A} = \frac{\partial \ln \Omega_A(E_A)}{\partial E_A} + \frac{\partial \ln \Omega_B(E - E_A)}{\partial E_A} = 0$$

$$\left| \begin{array}{l} E - E_A = E_B \\ -dE_A = dE_B \\ \frac{\partial}{\partial E_A} = -\frac{\partial}{\partial E_B} \end{array} \right| \implies \frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial E_A} = \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} = \beta = \text{const} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

- podukład A jest mały w stosunku do podukładu B, zatem możemy przyjąć że zachodzi

$$E_A \ll E$$

co pozwala zastosować rozwinięcie w szereg Taylora z dokładnością do wyrazów liniowych

$$\ln \Omega_B(E - E_A) = \ln \Omega_B(E) + \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E}}_{=\beta} (-E_A) + O(E_A^2)$$

$$\Omega_B(E - E_A) = \Omega_B(E) e^{-\beta \cdot E_A}$$

- uzyskaliśmy liczbę stanów o energii $(E - E_A)$ jakie jest prawdopodobieństwo realizacji dowolnego z tych stanów?

zmiana oznaczeń:

$$E_a \rightarrow E_i$$

$$p(E_i) = \frac{\Omega_B(E) e^{-\beta \cdot E_i}}{\sum_i \Omega_B(E) e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta \cdot E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta \cdot E_i}}{Z}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta \cdot E_i} \quad \text{- funkcja rozdziału}$$

$$p(E_i) = \frac{e^{-\beta \cdot E_i}}{Z}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

- prawdopodobieństwo realizacji mikrostanu o energii E_i dla zespołu kanonicznego
N, V, T = const

- otrzymany wynik jest kluczowy dla symulacji MC układów (NVT)

$$T = const \implies K = K(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = const \quad \text{- energia kinetyczna}$$

$$U = U(\vec{R}) = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{- energia potencjalna}$$

- jedna iteracja MC oznacza próbę dokonania zmiany położenia cząstek w sposób losowy (w zasadzie wystarczyłaby zmiana położenia jednej cząstki – przesunięcie w przestrzeni fazowej, ale wyniki byłyby silnie skorelowane)

$$\vec{R}_j = \vec{R}_i + \Delta\vec{R}, \quad \Delta\vec{R} \sim \mathcal{U}^{3N}(-\delta, \delta) \implies E_j = K + U(\vec{R}_j)$$

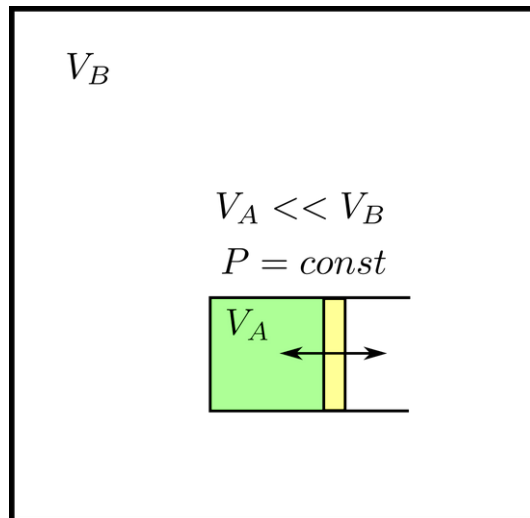
- ponieważ energia nie jest stała, może to oznaczać zmianę energii mikrostanu, a tym samym zmianę prawdopodobieństwa realizacji tego mikrostanu – dynamikę zmian opisuje **równanie Master**, które w warunkach równowagi termodynamicznej generuje **warunek detailed balance**

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_j (p_j w_{j \rightarrow i} - p_i w_{i \rightarrow j}) = 0 \implies w_{i \rightarrow j} = \frac{p_j}{p_i} w_{j \rightarrow i} = \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} w_{j \rightarrow i}$$

- w MC prawdopodobieństwo akceptacji nowego mikrostanu (NVT) wyznaczamy stosując **algorytm Metropolisa-Hastingsa**

$$p_{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{U_j - U_i}{k_B T} \right) \right\}$$

Zespół izobaryczno-izotermiczny (NPT)



- teraz zakładamy, że podukład A może zmieniać swoją objętość, jednak ze względu na małą objętość nie zmienia ciśnienia podukładu B
 - podukład B utrzymuje stałe ciśnienie (manostat)

energia swobodna Gibbsa

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln \Omega$$

- ponieważ układ może zmieniać swoją objętość (aby utrzymać stałe P), energię całkowitą stanowi **entalpia**

$$E = K + U + PV$$

- objętość jest zmienną dynamiczną

$$K = const, P = const$$

- w iteracji MC oprócz zmian położenia cząstek trzeba też uwzględnić zmiany objętości

$$E_i = K + U(\vec{R}_i) + PV_i$$

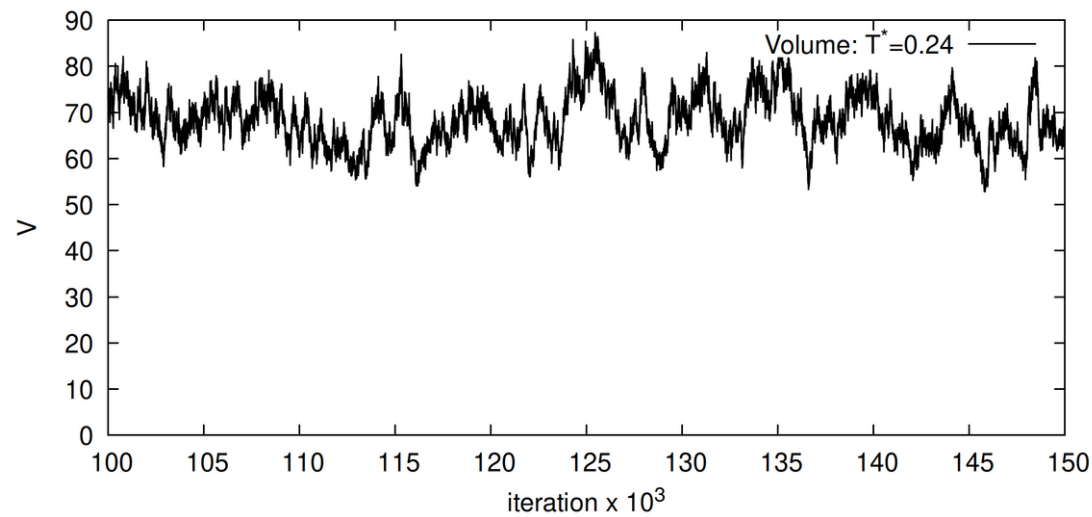
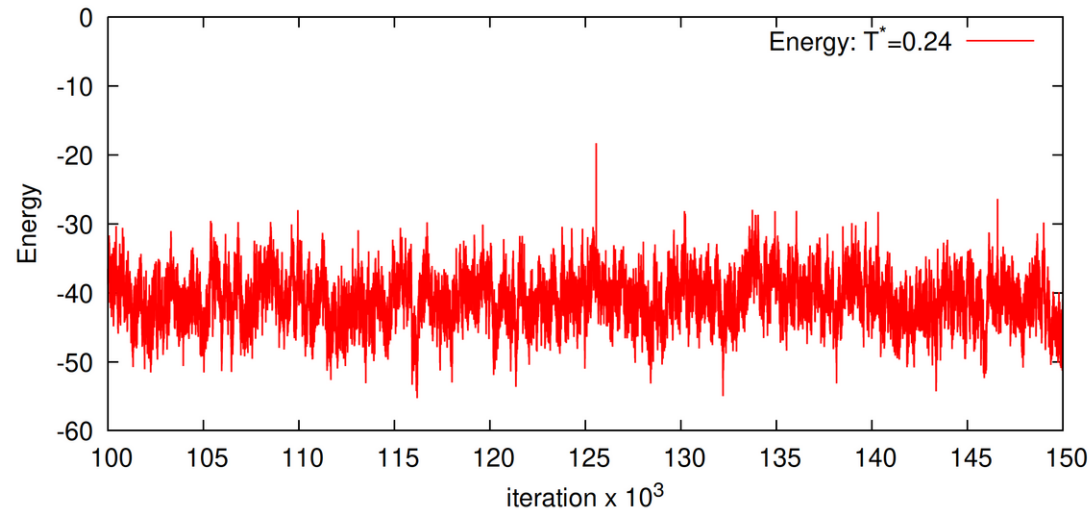
$$\vec{R}_j = \vec{R}_i + \Delta\vec{R}, \quad \Delta\vec{R} \sim \mathcal{U}^{3N}(-\delta, \delta)$$

$$V_j = V_i + \Delta V, \quad \Delta V \sim \mathcal{U}(-\delta V, \delta V)$$

$$E_j = K + U(\vec{R}_j) + PV_j$$

$$p_{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{U_j - U_i + P(V_j - V_i)}{k_B T} \right) \right\}$$

przykład fluktuacji: model MB2D (**NPT**), energia oddziaływania, objętość (jednostki efektywne)



Wartości średnie, fluktuacje, obserwabla

- w symulacji MC algorytm Metropolisa-Hastingsa generuje ciąg położeń w przestrzeni fazowej

oraz zmian objętości dla układu NPT

$$\vec{R}_0 \rightarrow \vec{R}_1 \rightarrow \vec{R}_2 \rightarrow \dots \vec{R}_n \qquad \vec{V}_0 \rightarrow \vec{V}_1 \rightarrow \vec{V}_2 \rightarrow \dots \vec{V}_n$$

w ten sposób tworzony jest łańcuch Markowa, które w swojej stacjonarnej części (początkową część trzeba odrzucić) odpowiada realizacjom zespołów NVT/NPT próbkującym przestrzeń fazową

- dla dowolnej wielkości fizycznej A

$$A = A(\vec{R})$$

jej wartość średnia po zespole może zostać wygenerowana w stacjonarnej części łańcucha

$$\text{mechanika statystyczna: } \langle A^m \rangle_{ens} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A^m \rangle_t = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i^m : \text{MC}$$

- w symulacji jeden krok czasowy jest zastępowany jedną iteracją MC: próbą zmiany położeń wszystkich cząstek w układzie (NPT) oraz dodatkową próbą zmiany objętości (NPT)
- do oszacowania jakości wartości średniej A używamy wariancji i odchylenia standardowego

$$var\{A\} = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

$$\sigma_A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

- w układzie w którym dochodzi do zderzeń atomów/cząstek, następuje chaotyczna wymiana energii i pędów, fluktuacje są zatem nieodzownym składnikiem symulacji MC/MD
- okazuje się, że fluktuacje łączy bardzo silny związek z niektórymi obserwabłami

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{=Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial^2 e^{-\beta E_i}}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

- z energią związane jest np. ciepło właściwe układu $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ $C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$

- policzmy **ciepło właściwe** układu analogicznie jak dla energii (wynik ogólny dla $V=\text{const}$ czy $P=\text{const}$)

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$C = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}$$

- ciepło właściwe zależy od wariancji energii (czyli od fluktuacji)

- podobnie obliczamy **współczynnik rozszerzalności termicznej (NPT)**

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\langle (V - \langle V \rangle)(E - \langle E \rangle) \rangle}{k_B T^2 \langle V \rangle} = \frac{\langle VE \rangle - \langle V \rangle \langle E \rangle}{k_B T^2 \langle V \rangle}$$

- oraz **współczynnik ściśliwości izotermicznej (NPT)**

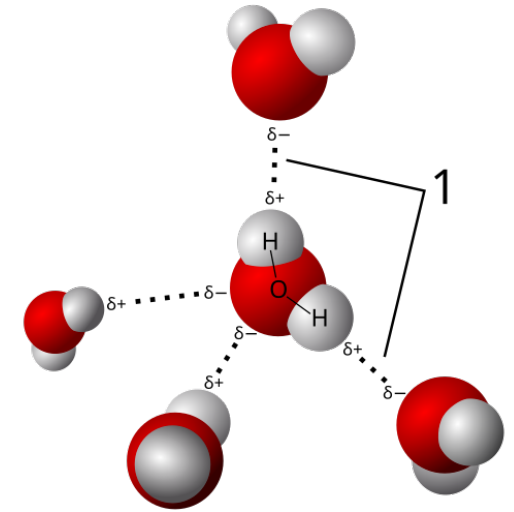
$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\text{var}\{V\}}{N k_B T \langle V \rangle} = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{N k_B T \langle V \rangle}$$

w symulacji MC obliczamy:

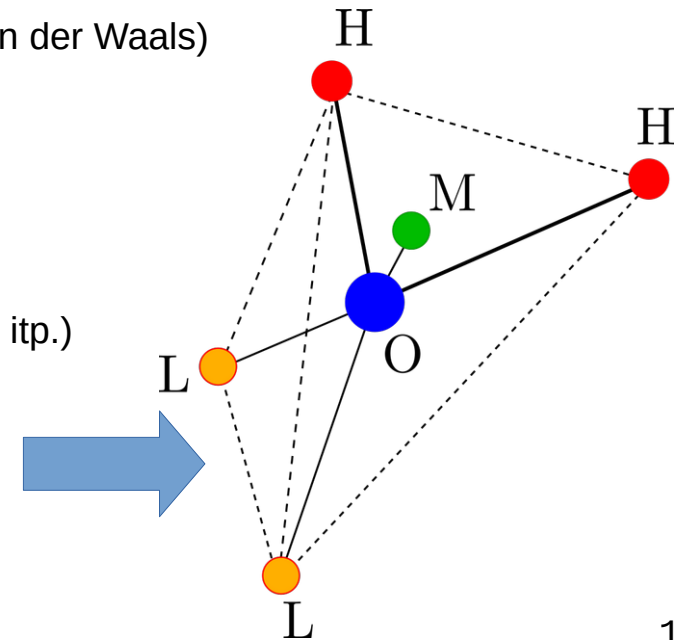
$$\overline{E}, \overline{E^2}, \overline{VE}, \overline{V}, \overline{V^2}$$

Model TIP4P / TIP5P wody

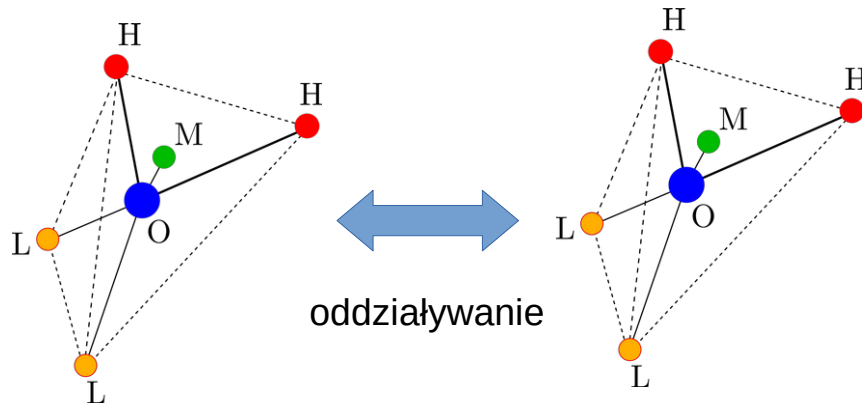
- woda jako ciecz molekularna ma wyjątkowe własności:
 - wysoka temperatura wrzenia 100°C (dla N_2 to tylko -195.8°C)
 - w temperaturze 4°C zwiększa swoją gęstość – dzięki temu lód unosi się na powierzchni
 - wysokie ciepło właściwe $\sim 4182 \text{ J/kg/}^{\circ}\text{C}$ (oraz topnienia i parowania)



- własności te są wynikiem specyficznej budowy cząsteczki H_2O i jej oddziaływania z sąsiednimi cząsteczkami
 - elektrony w atomie tlenu podlegają hybrydyzacji sp^3 - 2 elektrony parują się z elektronami 2H, ale pozostałe dwa pozostają niesparowane
 - atom tlenu pozostaje częściowo ujemnie spolaryzowany (duży elektryczny moment dipolowy), przyciąga on częściowo spolaryzowane atomy H innych cząsteczek – tworzy się chwilowe **wiązanie wodorowe**
 - wiązanie wodorowe jest silniejsze niż oddziaływanie Lennarda-Jonesa (van der Waals)
- unikatowe własności H_2O sprawiają iż powstało do tej pory sporo modeli klasycznych i kwantowych, które uwzględniają
 - budowę cząsteczki (symetrie)
 - polaryzowalność (dipolowy i wyższe momenty elektryczne)
 - sposób oddziaływania z innymi cząsteczkami (van der Waals, itp.)
- jednymi z popularniejszych modeli, które dają „dobre wyniki” (różnica z eksperymentem jest) to różne odmiany/modyfikacje modelu TIP



- geometria modelu (**sztywnej**) cząsteczki



- dwie cząsteczki oddziałują elektrostatycznie oraz siłami van der Waalsa

- parametry strukturalne modelu

	<i>TIP4P</i>	<i>TIP5P</i>	<i>Nada</i>
$r_{OH}(\text{Å})$	0.9572	0.9572	0.980
$r_{OM}(\text{Å})$	0.15		0.230
$r_{OL}(\text{Å})$		0.70	0.8892
$\angle HOH(^{\circ})$	104.52	104.52	108.0
$\angle LOL(^{\circ})$		109.47	111.0
$\epsilon_{OO}(K)$	78.0202	80.5147	85.9766
$\epsilon_{HH}(K)$			13.8817
$\sigma_{OO}(K)$	3.154	3.12	3.115
$\sigma_{HH}(K)$			0.673
$q_H(e)$	0.52	0.241	0.477
$q_M(e)$	-1.04		0.866
$q_L(e)$		-0.241	-0.044

TIP4P: I,J=H,M
TIP5P: I,J=H,L

$$U_{i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_J \frac{q_I q_J}{r_{ij}^{IJ}} + 4\epsilon_{OO} \left[\left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{ij}^{IJ}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{ij}^{IJ}} \right)^6 \right]$$

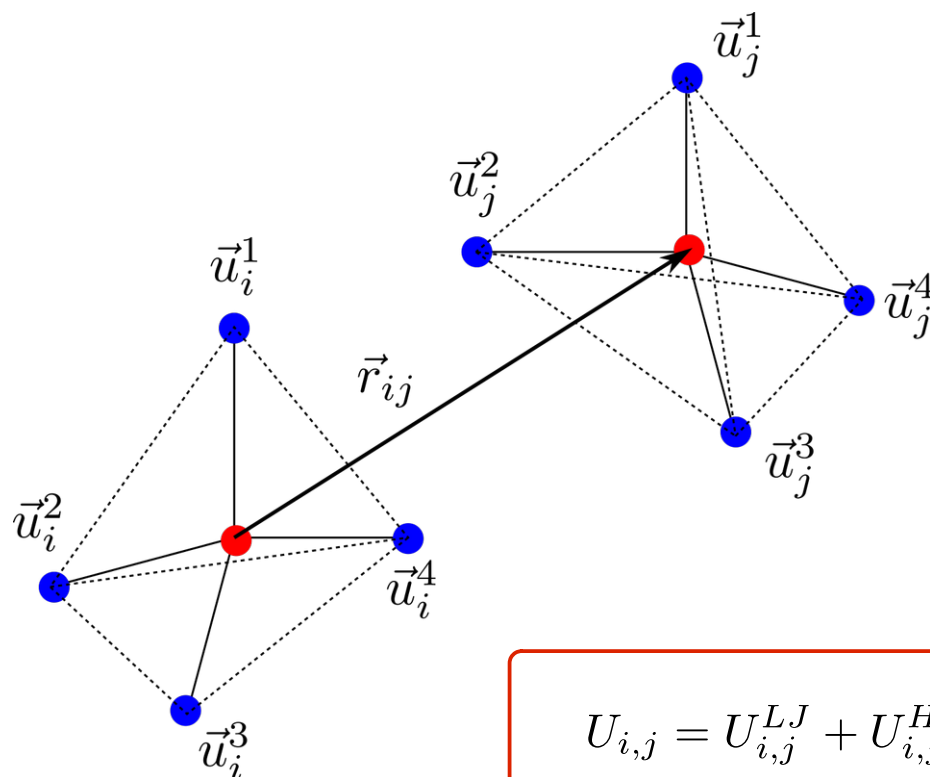
Nada:

$$U_{i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=H,L,M} \sum_{J=H,L,M} \frac{q_I q_J}{r_{ij}^{IJ}} + \sum_{I=O,H} \sum_{J=O,H} 4\epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}^{IJ}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}^{IJ}} \right)^6 \right]$$

- TIP4P: Jorgensen, et al. , Journal of Chemical Physics, 79, (1983) 926–935
- TIP5P: Mahoney, et al., Journal of Chemical Physics 112, (2000) 8910–8922
- H. Nada, J.P.J. van der Eerden, Journal of Chemical Physics 118, (2003) 7401–7413

Model Mercedes-Benz 2/3D

- bardzo prosty model 2D/3D (łatwa implementacja), odtwarza **jakościowo** przejście fazowe woda-lód, ale nie jest dokładny jak np. modele TIP
- cząsteczka wody zbudowana jest w postaci **tetraedru**
- potencjał oddziaływania dwóch cząsteczek: **Lennard-Jones** + **wiązania wodorowe** (wierzchołki tetraedrów)



$$U_{i,j} = U_{i,j}^{LJ} + U_{i,j}^{HB}$$

- wierzchołki tetraedru

$$\vec{u}^1 = [0, 0, 1]$$

$$\vec{u}^2 = \left[\frac{2\sqrt{2}}{3}, 0, -\frac{1}{3} \right]$$

$$\vec{u}^3 = \left[-\frac{\sqrt{2}}{3}, \sqrt{\frac{2}{3}}, -\frac{1}{3} \right]$$

$$\vec{u}^4 = \left[-\frac{\sqrt{2}}{3}, -\sqrt{\frac{2}{3}}, -\frac{1}{3} \right]$$

$$U_{i,j}^{LJ} = U^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$U_{i,j}^{HB} = \varepsilon_{HB} \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^4 b_i G_{i,j}^{k,l} \phi_{i,j}^{k,l}$$

$$G_{i,j}^{k,l} = g\left(\frac{r_{ij} - R_{HB}}{\sigma_{HB}}\right) g\left(\frac{\vec{u}_i^k \cdot \hat{r}_{ij} - 1}{\sigma_\theta}\right) g\left(\frac{\vec{u}_j^l \cdot \hat{r}_{ij} + 1}{\sigma_\theta}\right)$$

$$g(x) \equiv \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

$$\phi_{i,j}^{k,l} = 1 + \frac{\varepsilon_\phi}{2} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^4 \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq l}}^4 (1 + 4 \cos^3 \varphi_{i,j}^{m,n} - 3 \cos \varphi_{i,j}^{m,n})$$

$$\cos \varphi_{i,j}^{m,n} = \frac{\vec{a}_i^m \cdot \vec{b}_j^n}{|\vec{a}_i^m| |\vec{b}_j^n|}$$

$$\vec{a}_i^m = \vec{u}_i^m - (\vec{u}_i^m \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij}$$

$$\vec{b}_j^n = \vec{u}_j^n - (\vec{u}_j^n \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij}$$

- kara za więcej niż 4 sąsiadów i-tej cząstki

$$b_i = \begin{cases} 1, & z_i \leq 4 \\ \left(\frac{4}{z_i}\right)^{\frac{1}{2}}, & z_i > 4 \end{cases} \quad z_i = \sum_{q \neq i} f(r_{iq})$$

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < R_b - D_b \\ \frac{1}{2} \left(1 - \sin\left(\frac{\pi(r - R_b)}{2D_b}\right)\right), & r \in [R_b - D_b, R_b + D_b] \\ 0, & r > R_b + D_b \end{cases}$$

- Przykładowe parametry MB3D (w jednostkach efektywnych r_{HB} i ϵ_{HB})

wielkość	znaczenie	value
ϵ_{LJ}	energia Lennard-Jonesa	0.05
ϵ_{HB}	energia wiązania H-H	-1.0
ϵ_{ϕ}	potencjał skrętny	-0.01
r_{HB}	długość wiązania H-H	1.0
σ_{HB}	zasięg oddziaływania wiązania H-H	0.1
σ_{LJ}	długość charakterystyczna LJ	$1.04/2^{1/6}$
σ_{θ}	część kątowa wiązania H-H	0.08
R_b	zasięg współczynnika krotności H-H	1.3
D_b	szerokość odcięcia krotności H-H	0.2

- z porównania postaci potencjałów U_{LJ} i U_{HB} wynika, że na małych odległościach U_{HB} dominuje, ale jest krótkozasięgowy, natomiast na większych odległościach istotny staje się potencjał Lennarda-Jonesa
- z powyższego wynika, że oddziaływanie jest istotne tylko dla $r_{cut} < 3\sigma_{LJ}$, wkłady od dalszych cząstek można uwzględnić poprzez sumowanie Ewalda z uciętego oddziaływania LJ

Obroty cząsteczek

- w symulacji MC cząsteczek cieczy w sposób losowy przesuwamy cząsteczki ale też dokonujemy obrotów w 3D
- standardowy sposób wykonania takiej operacji polega na użyciu złożenia trzech macierzy obrotu dla trzech kątów Eulera: α, β, γ jako kątów obrotu wokół osi x,y,z

$$R = R_x(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma)$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ 0 & \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- wektor w przestrzeni 3D można obrócić także przy użyciu **kwaternionów**
 - szybsze działanie
 - unikamy blokowania obrotów wokół nakładających się osi (dlatego używane są w grafice komputerowej)

$$\mathbf{p} = [p_0, p_1, p_2, p_3] = p_0 + \vec{p} = p_0 + \vec{i}p_1 + \vec{j}p_2 + \vec{k}p_3$$

$$\mathbf{q} = [q_0, q_1, q_2, q_3] = q_0 + \vec{q} = q_0 + \vec{i}q_1 + \vec{j}q_2 + \vec{k}q_3$$

- mnożenie kwaternionów

$$\mathbf{r} = pq = [p_0q_0 - \vec{p} \cdot \vec{q}, p_0\vec{q} + q_0\vec{p} + \vec{p} \times \vec{q}]$$

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} p_0 & -p_1 & -p_2 & -p_3 \\ p_1 & p_0 & -p_3 & p_2 \\ p_2 & p_3 & p_0 & -p_1 \\ p_3 & -p_2 & p_1 & p_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_0 \\ r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix}$$

- normalizacja kwaternionów

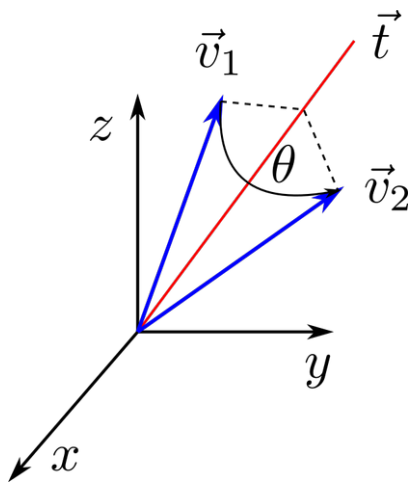
$$N(\mathbf{q}) = \sqrt{\mathbf{q}^* \mathbf{q}} = 1$$

$$\mathbf{q} = q_0 + \vec{q}$$

$$\mathbf{q}^* = q_0 - \vec{q}$$

$$(\mathbf{pq})^* = \mathbf{q}^* \mathbf{p}^*$$

- obrót przy użyciu kwaternionu



$$\vec{t} = [t_x, t_y, t_z]$$

- losowy kierunek w przestrzeni 3D
(wykład: generatory liczb pseudolosowych)

$$\|\vec{t}\|_2 = 1$$

- definiujemy kwaternion obrotu o kąt θ

$$\mathbf{p} = \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \vec{t} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]$$

- kwaternion wektora \mathbf{v}_1

$$\mathbf{v}_1 = [0, \vec{v}_1]$$

- obrót to złożenie dwóch iloczynów – wynik: \mathbf{v}_2

$$\mathbf{v}_2 = [*, \vec{v}_2] = \mathbf{pv}_1\mathbf{p}^*$$

Algorithm pseudocode for NVT and NPT MC simulation

```

1: input:  $N_{it}, T, P, V, \vec{D} = [\vec{d}_1, \vec{d}_2, \dots, \vec{d}_N]$ 
2:        $\vec{d}_i = [\vec{r}_{i,O}, \Delta\vec{r}_{i,H_1}, \Delta\vec{r}_{i,H_2}, \Delta\vec{r}_{i,L_1}, \Delta\vec{r}_{i,L_1}, \Delta\vec{r}_{i,M}]$ 
3: for  $k = 1, N_{it}$  do
4:   //attempt to change position and roatation of each molecule
5:   for  $i = 1, N$  do
6:      $E_i(\vec{r}_i) \leftarrow \dots$ 
7:      $\vec{r}'_{i,O} \leftarrow \vec{r}_{i,O} + \Delta\vec{r}, \quad \Delta\vec{r} \sim \mathcal{U}^3(-\delta r, \delta r)$ 
8:      $\Delta\vec{r}'_{i,H_1}, \Delta\vec{r}'_{i,H_2}, \Delta\vec{r}'_{i,L_1}, \Delta\vec{r}'_{i,L_1}, \Delta\vec{r}'_{i,M}, \quad \theta \sim \mathcal{U}(-\delta\theta, \delta\theta)$ 
9:      $E'_i(\vec{r}'_i) \leftarrow \dots$ 
10:     $p_{acc} \leftarrow \min \left\{ 1, \exp \left( -\frac{E'_i - E_i}{k_B T} \right) \right\}$ 
11:    if  $p_{acc} > U \sim \mathcal{U}(0, 1)$  then
12:       $\vec{d}_i \leftarrow \vec{d}'_i$ 
13:    end if
14:  end for
15:  //attempt to change the volume
16:   $E_{tot}(\vec{D}) \leftarrow \dots$ 
17:   $L \leftarrow \sqrt[3]{V}$ 
18:   $V' \leftarrow (1 + U)V, \quad U \sim \mathcal{U}(-\delta V, \delta V)$ 
19:   $L' \leftarrow \sqrt[3]{V'}$ 
20:  for  $i = 1, N$  do
21:     $\vec{r}'_i \leftarrow \vec{r}_i \frac{L'}{L}$ 
22:  end for
23:   $E'_{tot}(\vec{D}') \leftarrow \dots$ 
24:   $p_{acc} \leftarrow \min \left\{ 1, \exp \left( -\frac{E'_{tot} - E_{tot}}{k_B T} \right) \right\}$ 
25:  if  $p_{acc} > U \sim \mathcal{U}(0, 1)$  then
26:     $\vec{D} \leftarrow \vec{D}'$ 
27:  end if
28:  gather needed data:  $\overline{E}, \overline{E^2}, \overline{EV}, \overline{V}, \overline{V^2}$ 
29: end for

```

Optymalizacja obliczeń

- Potencjał LJ jest bardzo krótkozasięgowy ($\sim r^{-6}$), natomiast wkłady elektrostatyczne mają charakter dipolowy ($\sim r^{-2}$) lub kwadrupolowy ($\sim r^{-4}$), można użyć obciętego U_{LJ} ($r_{\max} \sim 2.5-3 \sigma$) a dalsze wkłady uwzględnić obliczając sumę Ewalda
- aby ograniczyć liczbę sprawdzanych par oddziałujących cząstek dzielimy układ na komórki, rozmiar komórki powinien być nieznacznie większy niż promień obcięcia potencjału LJ (r_{cut}), dwie cząsteczki oddziałują ze sobą tylko gdy są w tej samej komórce lub w sąsiednich
- wykorzystanie podziału na komórki wymaga wprowadzenia nowej struktury danych
 - położenia komórek w układzie – stąd łatwo ustalić sąsiednie komórki
 - listę cząstek dla każdej komórki

podział pudła obliczeniowego na komórki

- minimalna długość boków:

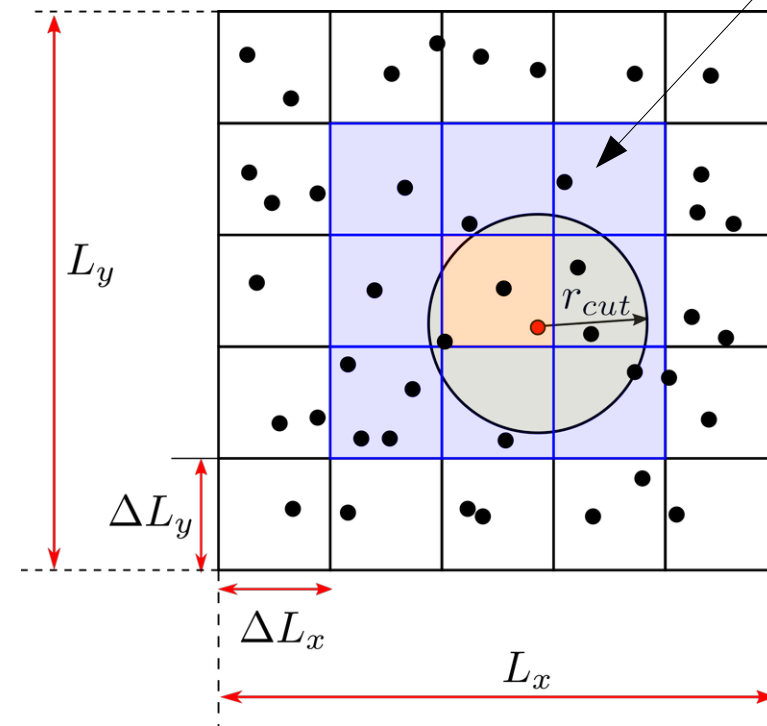
$$\Delta L_x, \Delta L_y, \Delta L_z \geq r_{cut}$$

- liczba komórek

$$m_x = \left\lfloor \frac{L_x}{r_{cut}} \right\rfloor, m_y = \left\lfloor \frac{L_y}{r_{cut}} \right\rfloor, m_z = \left\lfloor \frac{L_z}{r_{cut}} \right\rfloor$$

- docelowa długość boków

$$\Delta L_x = \frac{L_x}{m_x}, \quad \Delta L_y = \frac{L_y}{m_y}, \quad \Delta L_z = \frac{L_z}{m_z}$$



najbliższe otoczenie cząstki to 1+8 komórek

Warunki brzegowe (WB)

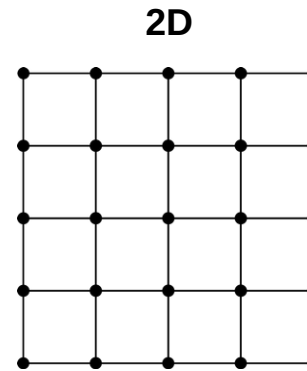
- symulacje MC najczęściej prowadzi się dla siatek kwadratowych (2D) lub sześciennych (3D) o skończonych rozmiarach
- jeśli ustawimy cząstki w węzłach siatki (hipotetycznie, tylko w celach analitycznych), to możemy określić ile z nich lokalizuje się na brzegu

Na czym polega problem?

Odbiciowe WB – cząstki nie mogą przejść przez brzeg, odbijają się od niego i wracają do środka

- blisko brzegu może uformować się warstwa o mniejszej/większej gęstości cząstek niż w środku układu
- informacja o brzegu propaguje się do środka układu ze względu na korelacje przestrzenne
- jeśli korelacje są dalekozasięgowe o dużej amplitudzie to mogą silnie zaburzyć wynik (energię oddziaływania ale też inne wielkości)

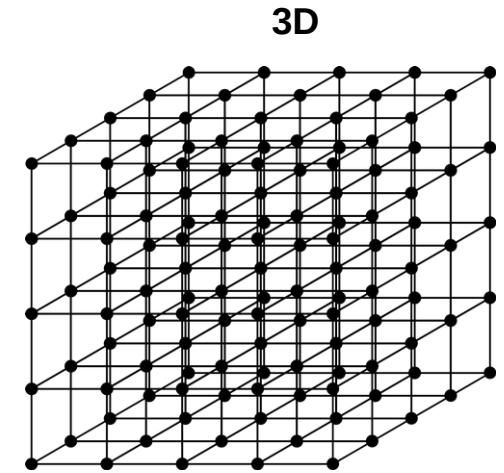
Periodyczne WB – cząstki mogą swobodnie przekraczać brzeg, cząsteczki w dowolnym miejscu układu oddziałują ze swoimi sąsiadami w podobny sposób, gęstość układu jest jednorodna, własności układu są zbliżone do tych jak dla układu o nieskończonych rozmiarach



$$N = n^2$$

$$\frac{N_{boundary}}{N} = \frac{4}{n} - \frac{4}{n^2}$$

n	N	$\frac{N_{boundary}}{N}$
10	100	0.36
100	10^4	0.0396



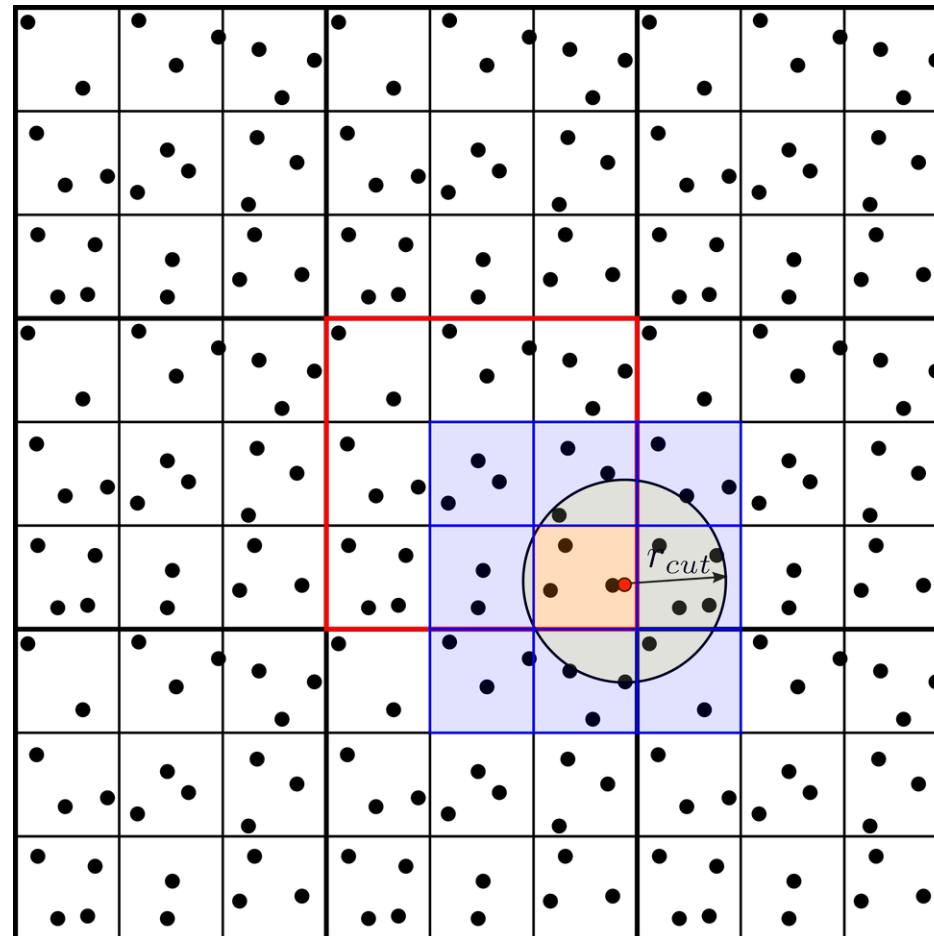
$$N = n^3$$

$$\frac{N_{boundary}}{N} = \frac{6}{n} - \frac{12}{n^2} + \frac{8}{n^3}$$

n	N	$\frac{N_{boundary}}{N}$
10	1000	0.488
100	10^6	0.0588

Periodyczne WB

- zastosowanie takich warunków powoduje, że geometrycznie, układ jest otoczony nieskończoną liczbą swoich kopii
- cząstki znajdujące się blisko brzegu oddziałują z cząstkami znajdującymi się po drugiej stronie układu (to może wprowadzać pewne korelacje przestrzenne)
- gęstość cieczy staje się bardziej jednorodna, należy jednak pamiętać, że symetria brzegów może nie odpowiadać symetrii struktury krystalicznej np. zamarzającej cieczy co może prowadzić do przesunięcia punktów przemiany **faza ciekła** \leftrightarrow **faza stała**



Algorithm Find neighbouring cells in 2D

```
1: for  $i = 0, m_x - 1$  do  
2:   for  $j = 0, m_y - 1$  do  
3:     for  $k = -1, 1$  do  
4:       for  $l = -1, 1$  do  
5:          $i_{neigh} = (i + k + m_x) \bmod m_x$   
6:          $j_{neigh} = (j + l + m_y) \bmod m_y$   
7:       end for  
8:     end for  
9:   end for  
10: end for
```

Optymalizacja - sortowanie cząstek (Linked-Cell Method)

- każda cząstka posiada globalny identyfikator $i = 0, 1, 2, \dots, N - 1$
- potrzebujemy 2 tablice do przechowywania danych (obie inicjalizowane ujemną wartością np.: -1)

$$header[0 : m_x - 1][0 : m_y - 1] = \begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & -1 & -1 \\ \hline -1 & -1 & -1 \\ \hline -1 & -1 & -1 \\ \hline \end{array}$$

← przykład 2D, ale w 3D postępujemy analogicznie

$$link[0 : N - 1] = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline -1 & -1 & -1 & \dots & -1 & -1 \\ \hline \end{array}$$

- działanie łatwiej zrozumieć na przykładzie → w komórce (k_x, k_y) są 3 cząsteczki o numerach: 3, 27, 43

w trakcie iteracji po wszystkich indeksach cząstek (startując od indeksu 0) wykonujemy następujące czynności

$$i = 3 : \quad link[3] = header[kx][ky] = -1 \quad - \text{brak cząstek w komórce}$$

$$header[kx][ky] = 3$$

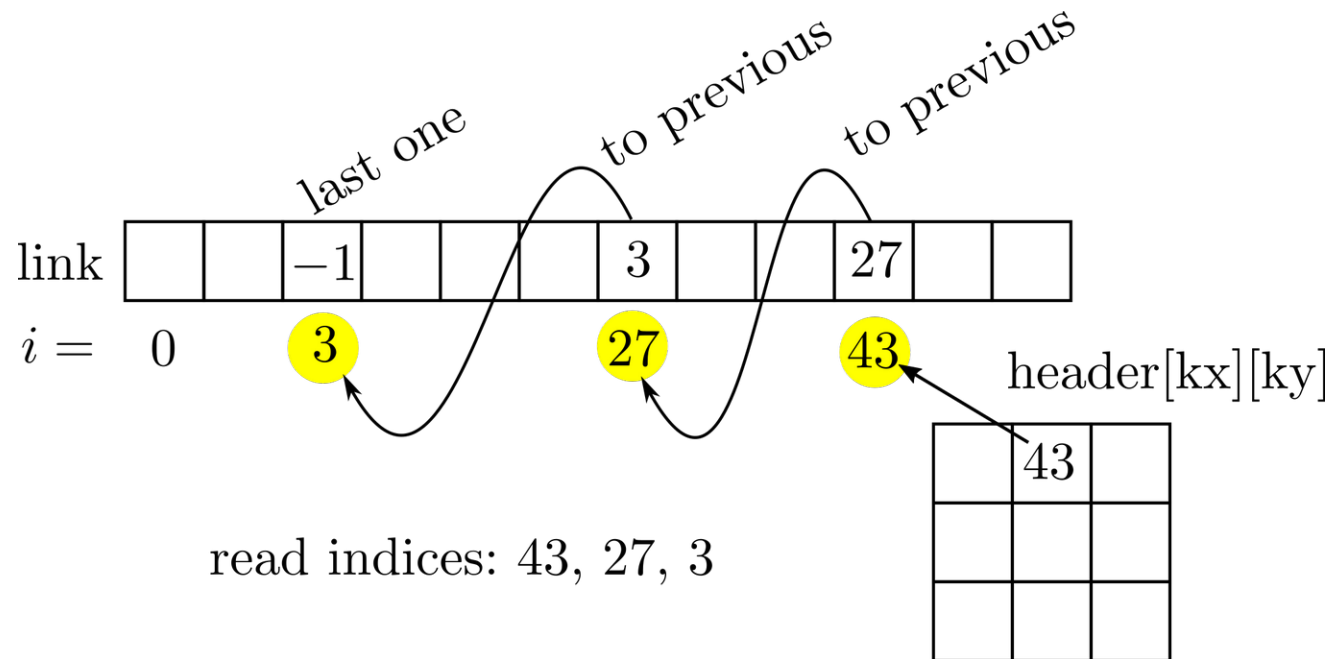
$$i = 27 : \quad link[27] = header[kx][ky] = 3 \quad - \text{zapisz indeks poprzedniej cząstki}$$

$$header[kx][ky] = 27$$

$$i = 43 : \quad link[43] = header[kx][ky] = 27 \quad - \text{zapisz indeks poprzedniej cząstki}$$

$$header[kx][ky] = 43 \quad - \text{zachowaj najwyższy indeks cząstki w komórce}$$

- przykład działania „linked cell method”
 - z tablicy **header** odczytujemy najwyższy indeks cząstki w komórce **K**
 - z tablicy **link** z komórki **K** dczytujemy kolejny najwyższy indeks
 - powyższe dwa kroki powtarzamy aż do wystąpienia flagi **-1**



Uwagi:

- metoda jest bardzo szybka $\sim O(N)$, wystarczy raz przeiterować indeksy cząstek, aby przypisać je do komórek
- metoda używa minimalnych zasobów do przechowywania struktury danych tj. $N+m_x*m_y$ liczb całkowitych
- rozszerzenie do 3D polega jedynie na dodaniu 3 indeksu do tablicy **header**

Algorithm link-cell-method in 2D

```
1: for  $i = 0, N$  do
2:    $k_x \leftarrow \left\lfloor \frac{x_i}{L_x} \right\rfloor$ 
3:    $k_y \leftarrow \left\lfloor \frac{y_i}{L_y} \right\rfloor$ 
4:   //prevent orphaned molecules at right/top boundaries
5:   if  $k_x == m_x$  then
6:      $k_x \leftarrow m_x - 1$ 
7:   end if
8:   if  $k_y == m_y$  then
9:      $k_y \leftarrow m_y - 1$ 
10:  end if
11:   $\text{link}[i] \leftarrow \text{header}[k_x][k_y]$ 
12:   $\text{header}[k_x][k_y] \leftarrow i$ 
13: end for
```

Własności strukturalne

- Funkcja korelacji par (ang. pair distribution function)

Funkcję tę wykorzystuje się najczęściej w modelowaniu płynów (gazów i cieczy), ponieważ pozwala w prosty sposób zobrazować korelacje przestrzenne w układzie.

Definicja

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - |\vec{r}_{ij}|) \right\rangle_t$$

gdzie: V – n-wymiarowa objętość układu, N – liczba cząstek w układzie, δ – delta Diraca

Ponieważ wyraża ona fgp, można ją wykorzystać do wyznaczania wartości oczekiwanych, np. dla 3 wymiarów w przypadku izotropowym (brak zależności kątowych)

$$3D \quad \longrightarrow \quad \langle A \rangle = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} A(r_{ij}) \right\rangle = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty A(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

np. energii całkowitej układu

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty U(r) g(r) r^2 dr$$

- PCF może zostać wykorzystane do obliczenia **czynnika strukturalnego** $S(k)$, który jest transformatą Fouriera $g(r)$

$$S(k) = 1 + \frac{N}{V} 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr$$

$S(k)$ określa względne natężenie neutronów lub wiązki promieniowania X rozpraszanych pod kątem θ

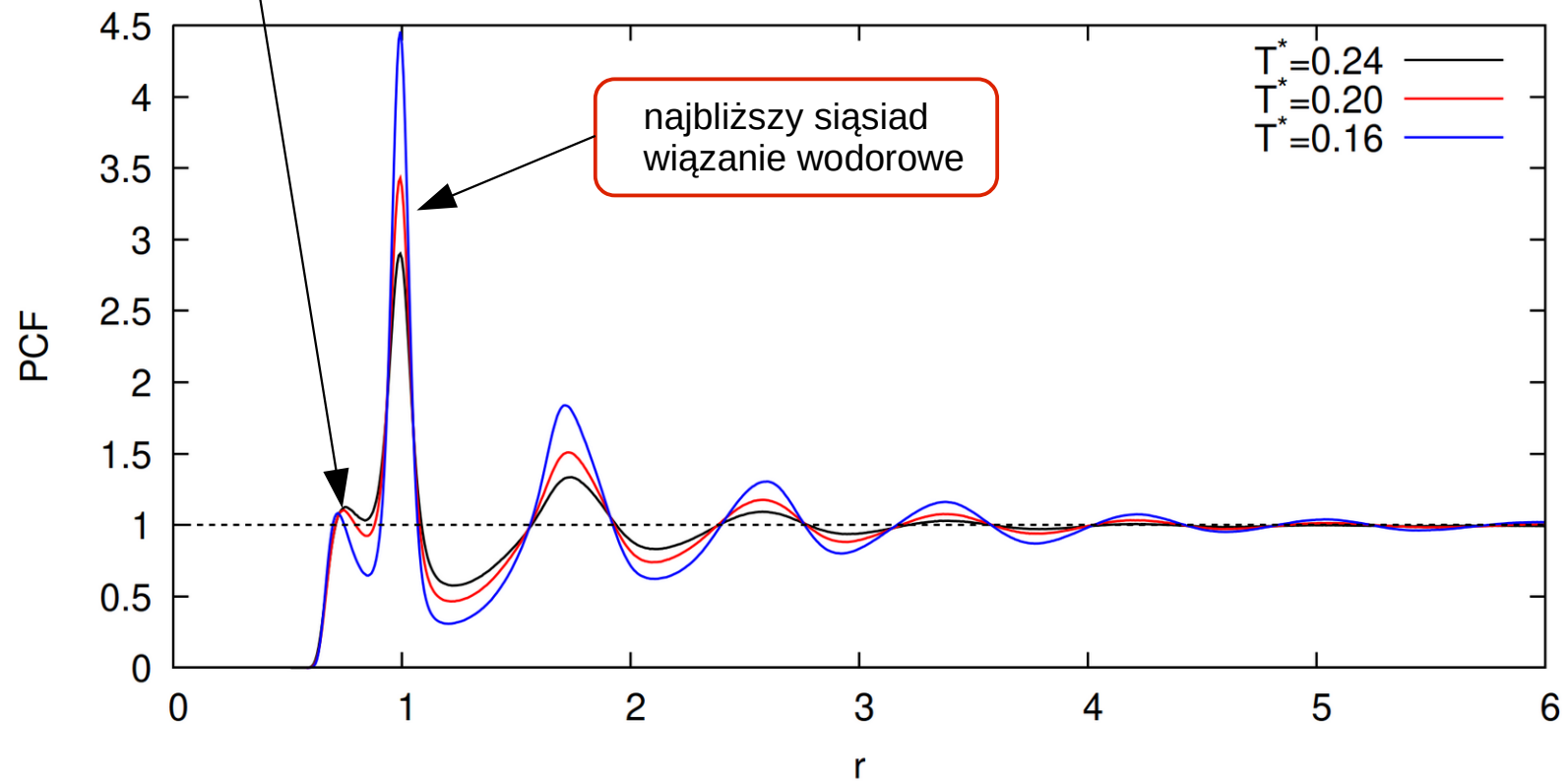
$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

przykład PCF: model MB2D, temperatura powyżej punktu krzepnięcia (jednostki efektywne)

najbliższy sąsiad
oddziaływanie LJ

$$r_{HB}^* = 1$$

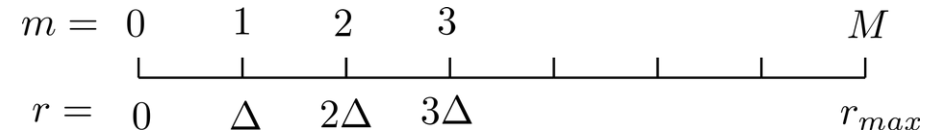
$$r_{LJ}^* = 0.7$$



Histogram dla funkcji korelacji par

- przyjmujemy maksymalny promień do liczenia odległości

$$r_{max} = 8 \cdot \sigma$$



- dzielimy r_{max} na M przedziałów

$$\Delta r = \frac{r_{max}}{M}$$

środek przedziału

$$r_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \Delta r, \quad m = 0, 1, 2, \dots, M$$

- funkcję pcf zapiszemy w postaci unormowanego histogramu dla 3 wymiarów

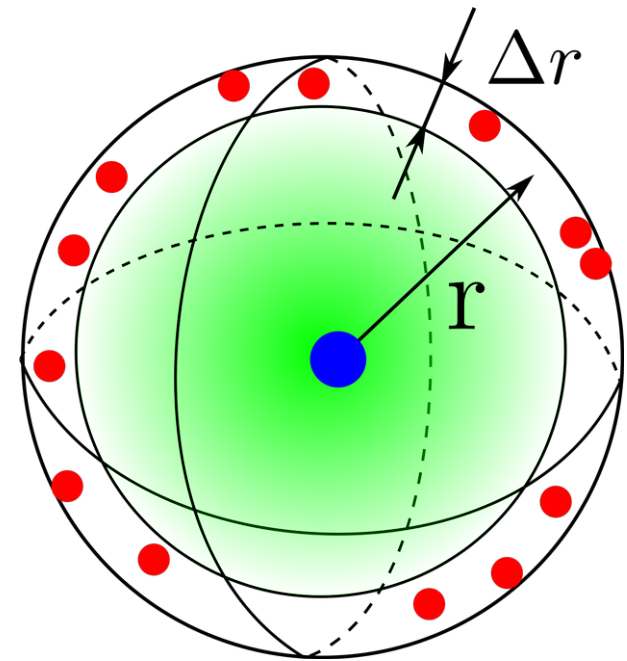
$$pcf[m] = \frac{2V}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\delta_{m,k}}{\Delta V}$$

$$\delta_{m,k} = \begin{cases} 1, & \text{gdy } k = m \\ 0, & \text{gdy } m \neq k \end{cases}$$

$$k = \left\lfloor \frac{r_{ij}}{\Delta r} \right\rfloor$$

objętość „sfery” o promieniu r i grubości Δr

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$$



Algorithm Radial distribution function 3D

```

1: input:     $N, r_{max}, M, \vec{D} = [\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N]$ 
2:           $\Delta r \leftarrow \frac{r_{max}}{M}$ 
3: for  $i = 1, N$  do
4:   for  $j = i + 1, N$  do
5:      $r \leftarrow r_{i,j}$ 
6:      $m \leftarrow \lfloor \frac{r}{\Delta r} \rfloor$ 
7:      $r_m \leftarrow (m + \frac{1}{2}) \Delta r$ 
8:     if  $m < M$  then
9:        $pcf[m] \leftarrow pcf[m] + \frac{2 \cdot V}{N^2 4\pi r_m^2 \Delta r}$ 
10:    end if
11:  end for
12: end for

```

- przykładowe wyniki: **TIP4P + eksperyment**

MC: J.L.F. Abascal, C. Vega, J. Chem. Phys. 123, 234505 (2005)

exp: A.K. Soper, Chem. Phys. 258, 121(2000)

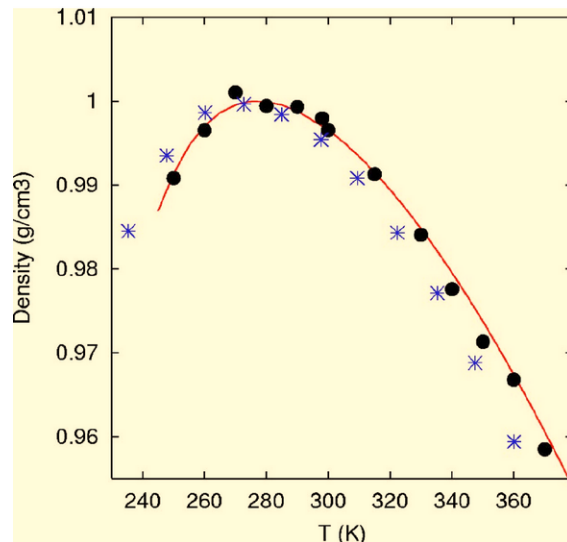
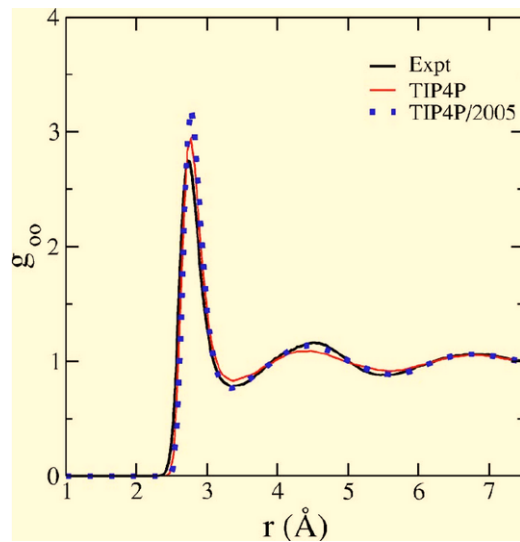
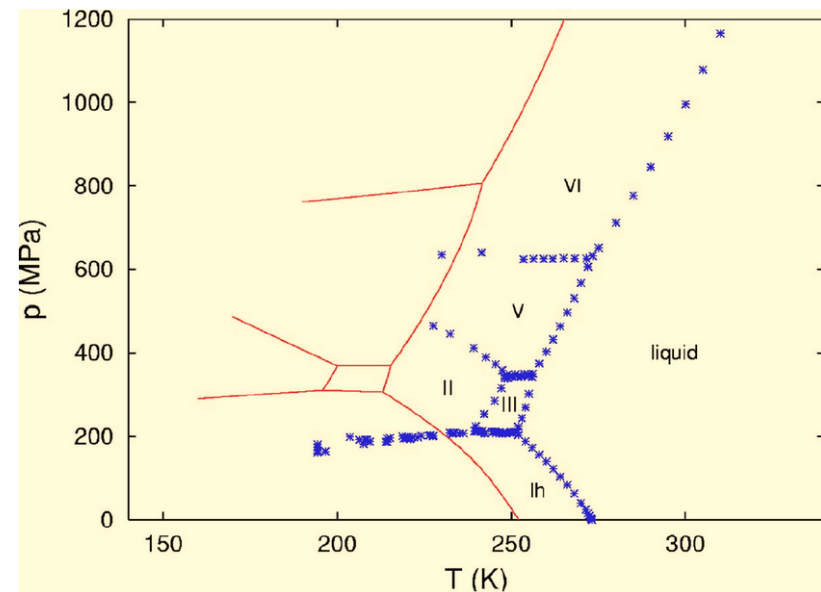


diagram fazowy: krzyżyki (EXP), linia (TIP4P)

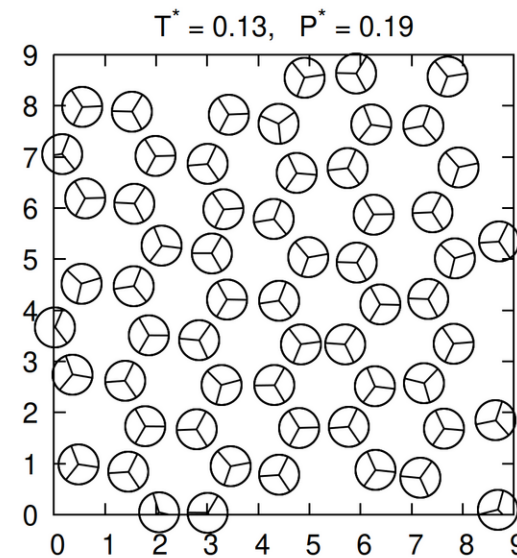
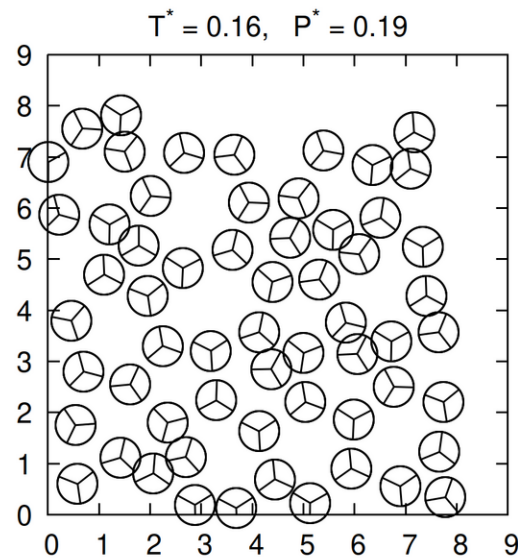
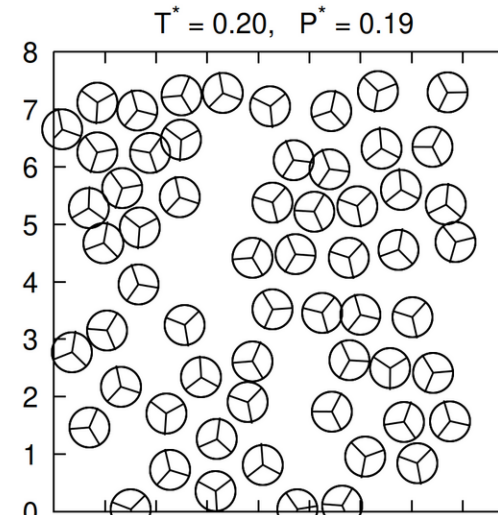
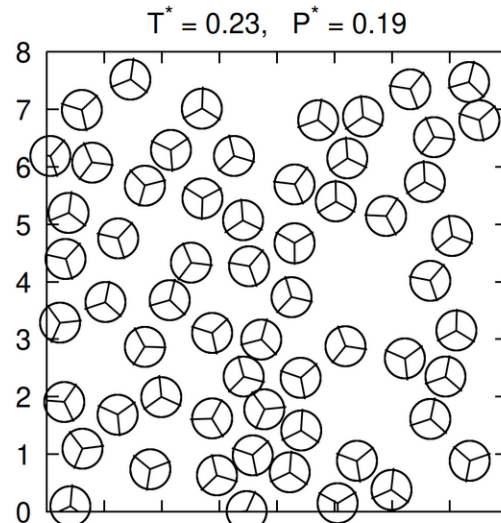
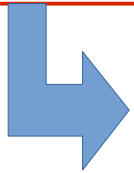


Ih – zwykły lód, atomy tlenu układają się w strukturze heksagonalnej

II-VI - fazy krystalicznego lodu formujące się pod dużym ciśnieniem (znanych jest ponad 20 faz)

przykładowe wyniki symulacji MC: MB2D (NPT)

wysoka temperatura
- ruch chaotyczny



niska temperatura
- oddziaływanie wiązań
wodorowych stabilizuje
strukturę heksagonalną

