



دانشگاه مهندسی مکانیک

فصل ششم: شبیه سازی های مونت کارلو

دینامیک مولکولی

ارائه: حسین نجات

نیمسال دوم ۱۳۹۷

رئوس مطالب

- مقدمه
- انتگرال گیری مونت کارلو
- انتگرال گیری به روش میانگین نمونه
- نمونه برداری با اهمیت
- اجرای شبیه سازی مونت کارلو به روش متروپولیس در رایانه



مقدمه

- روش مونت-کارلو یک الگوریتم محاسباتی است که از نمونه‌گیری تصادفی برای محاسبه نتایج استفاده می‌کند. روش‌های مونت-کارلو معمولاً برای شبیه‌سازی سیستم‌های فیزیکی، ریاضیاتی و اقتصادی استفاده می‌شوند.
- در واقع روش‌های مونت کارلو در ابتدا برای حل مسائل سیستم‌های مولکولی و اتمی توسعه پیدا نکردند بلکه از آنها به عنوان روش‌هایی برای تخمین انتگرالهای غیر قابل حل با روش‌های دیگر استفاده می‌شد. معمولاً این تکنیک روش مناسبی برای حل انتگرال توابع بد رفتار و انتگرالگیری در فضای چند بعدی به کمک اعداد تصادفی است.
- با توجه به وجود انتگرالهای چند بعدی در مکانیک آماری، این تکنیک می‌تواند برای حل مسائل موجود در سیستم‌های مولکولی و اتمی مورد استفاده قرار گیرد.
- از انتگرالهای مهم در مکانیک آماری، میانگین هنگردی یک کمیت مکانیکی مانند زیر است:

$$\langle A \rangle = \int A(\xi) P(\xi) d\xi$$



انتگرال گیری مونت کارلو

• الف- روش برخورد و خطا: محاسبه ی عدد π با استفاده از روش مونت کارلو کار مثال جالبی است.

• برای این منظور مراحل زیر را انجام می دهیم:

▪ یک مربع روی صفحه ترسیم کنید، سپس یک ربع دایره را درون آن محاط کنید. در ادامه چندین شکل با

اندازه یکسان را روی آن به طور یکنواخت پخش کنید (برای مثال، دانه های شن یا برنج) در سرتاسر مربع.

▪ سپس تعداد اشیاء درون دایره را بشمارید، در چهار ضرب کنید و عدد به دست آمده را بر تعداد کل اشیاء درون مربع تقسیم نمایید.

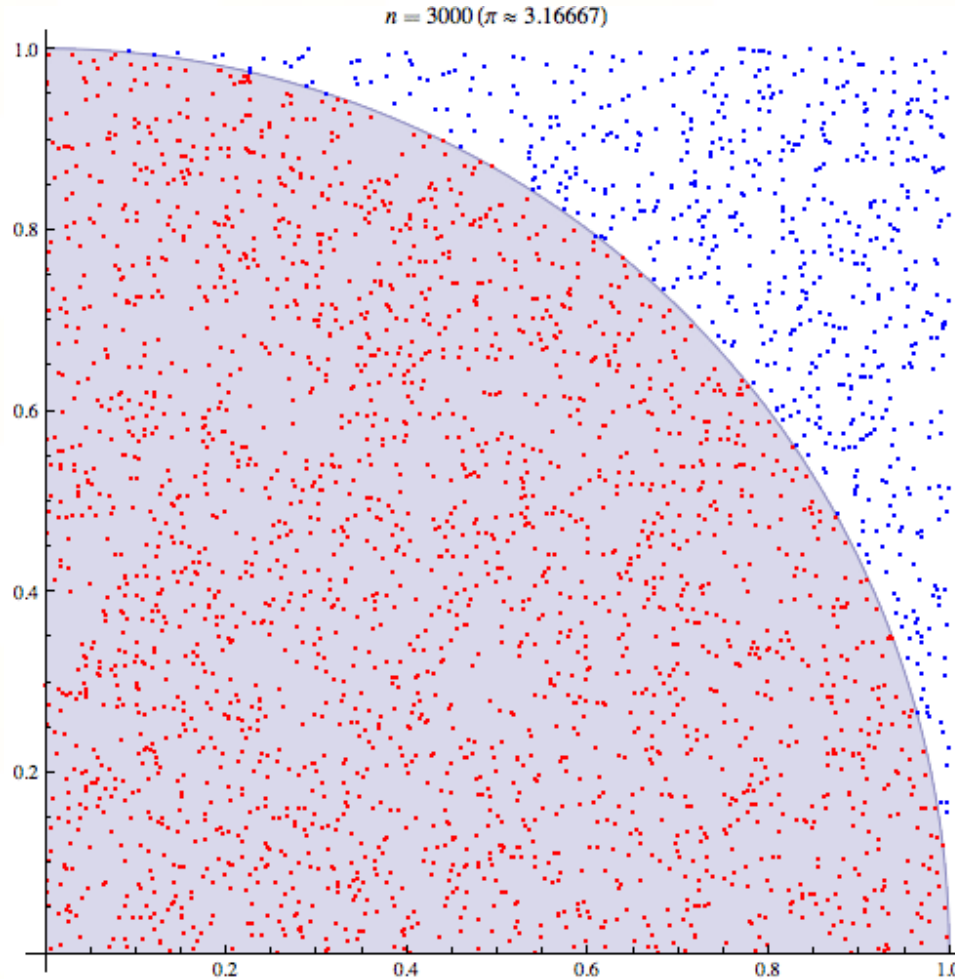
▪ نسبت اشیاء درون ربع دایره در مقابل اشیاء درون مربع تقریباً برابر خواهد بود با $\pi/4$ ، که همان نسبت سطح

ربع دایره است به سطح مربع. بنابراین شما تخمینی از عدد π را به دست آورده اید. توجه داشته باشید که

چگونه تخمین عدد π از یک الگوی مشخص شده در روش مونت کارلو پیروی می کند.

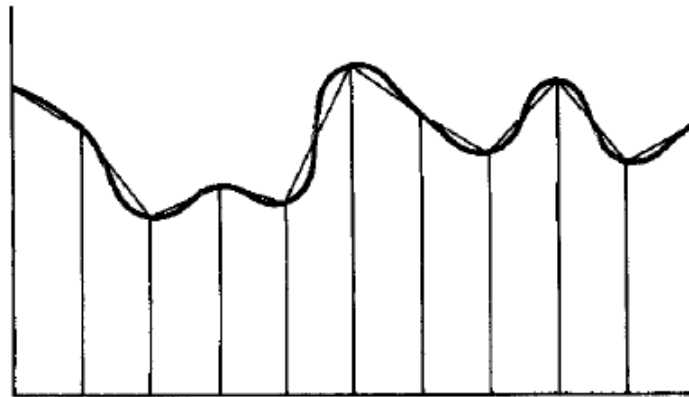


- تخمین مساحت دایره و عدد π به تعداد نقاط ایجاد شده بستگی دارد و خطای تخمین عدد π با این روش، از مرتبه ی $N^{-0.5}$ است. مقدار صحیح عدد π است که بعد از انتخاب ۱۰ میلیون نقطه تصادفی مقدار 3.14173 برای π به دست می آید.



انتگرال گیری به روش میانگین نمونه

• فرض کنید انتگرال یک تابع را بخواهیم روی بازه ای تعیین نماییم:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$


یک راهکار این است که بازه ی کلی را به تعداد زیادی بازه ی کوچکتر با طول یکسان تقسیم نماییم و از روشهای دوزنقه یا سیمپسون برای انتگرال گیری استفاده نماییم. این راهکار برای محاسبه ی انتگرال های چند گانه بسیار زمان بر و پر محاسبه است.

راهکار دیگر انتخاب تصادفی تعدادی نقطه در بازه ی مورد نظر و محاسبه مجموع زیر است:

$$F \approx \frac{\sum_{i=1}^m f(x_i)}{m} (x_2 - x_1)$$

نمونه برداری با اهمیت


- چگونه می توان روش انتگرال گیری مونت کارلو را برای حل انتگرالهای مکانیک آماری به کار برد و خواص ترمودینامیکی را برای سیستم مورد نظر محاسبه کرد؟

- برای پاسخ به این سوال، محاسبه ی انرژی پتانسیل میانگین را در نظر می گیریم. انرژی پتانسیل را می توان با حل انتگرال معادله زیر تعیین کرد:

$$\langle U(\mathbf{r}^N) \rangle = \int U(\mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (*)$$

- این انتگرال چند بعدی مربوط به یک سیستم N ذره ای با 3N درجه آزادی است. در این رابطه $\rho(\mathbf{r}^N)$ احتمال به دست آوردن پیکربندی \mathbf{r}^N است و برای یک هنگرد NVT از رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\rho(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N}$$


 انتگرال پیکربندی



- با استفاده از روش های عددی نظیر ذوزنقه یا سیمپسون می توان مقدار انتگرال صفحه قبل را تعیین نمود.
 - نکته قابل توجه این است که روش های مرسوم ذکر شده به تعداد زیادی محاسبه احتیاج دارد.
 - به عنوان نمونه برای یک انتگرال $3N$ بعدی، تعداد کل محاسبه ی تابع مورد نیاز برای تعیین انتگرال m^{3N} است که m تعداد نقاط مورد نیاز برای تعیین انتگرال در هر بعد است.
 - به عنوان مثال، برای یک سیستم 50 ذره ای که فقط 3 نقطه برای هر بعد لازم دارد، 3^{150} یا به عبارتی 10^{71} بار محاسبه ی تابع نیاز است که عملاً ناممکن است.
- روش دیگر استفاده از روش های تصادفی مانند انتگرال گیری مونت کارلو است. مراحل کار در انتگرال گیری و محاسبه انتگرال مورد نظر عبارتند از:

۱- به دست آوردن یک پیکربندی از سیستم با تولید تصادفی $3N$ مختصه ی دکارتی برای ذرات سیستم

۲- محاسبه ی انرژی پتانسیل پیکربندی تولید شده $U(\mathbf{r}^N)$

۳- محاسبه ی فاکتور بولتزمن $\exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)$

۴- افزودن فاکتور بولتزمن به جمع فاکتورهای بولتزمن و انرژی پتانسیل به جمع مربوطه و بازگشت به مرحله ی ۱



۵- بعد از N_{trial} مرحله، مقدار میانگین انرژی پتانسیل با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\langle U(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{trial}} U(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^{N_{trial}} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}$$

متأسفانه این روش، یک روش مناسب برای محاسبه ی خواص ترمودینامیکی نیست. زیرا، تعداد زیادی پیکربندی وجود دارد که به خاطر هم پوشانی بین ذرات دارای فاکتورهای بولتزمن خیلی کوچک (تقریباً صفر) هستند. در واقع، این طبیعت یک فضای فاز را نشان می دهد که بیشتر آن مربوط به پیکربندی های با انرژی بالاست.

فقط قسمت های کوچکی از فضای فاز مربوط به پیکربندی های با انرژی پایین است که دارای فاکتور بولتزمن نسبتاً بزرگی هستند.

این نواحی همان فازهای تعادلی سیستم هستند که از نظر فیزیکی قابل مشاهده اند.

یک روش برای حل این مشکل، تولید پیکربندی هایی است که سهم بزرگی در انتگرال رابطه مورد نظر دارند. در واقع، این روشی است که در نمونه برداری با اهمیت توسعه پیدا کرده است و اساس روشی است که متروپولیس و همکاران در سال ۱۹۵۳ شرح داده اند.



- برای بیشتر خواص ترمودینامیکی یک سیستم مولکولی، حالت‌های با احتمال بالا آنهایی هستند که نقش عمده ای را در انتگرال (*) دارند.
- مشخصه ی اصلی روش متروپولیس این است که در این روش، **فقط پیکربندی‌هایی تولید می شوند که سهم عمده ای در انتگرال معادله (*) دارند.**
- به عبارت دیگر، روش متروپولیس حالت ها را با احتمال $\exp(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T})$ تولید کرده و آنگاه آنها را یکسان در نظر می گیرد. اما در روش انتگرال گیری مونت کارلو ساده، ابتدا حالتها (با انرژی بالا یا پایین) با احتمال یکسان تولید شده و سپس به آنها وزن $\exp(-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T})$ اختصاص داده می شود.



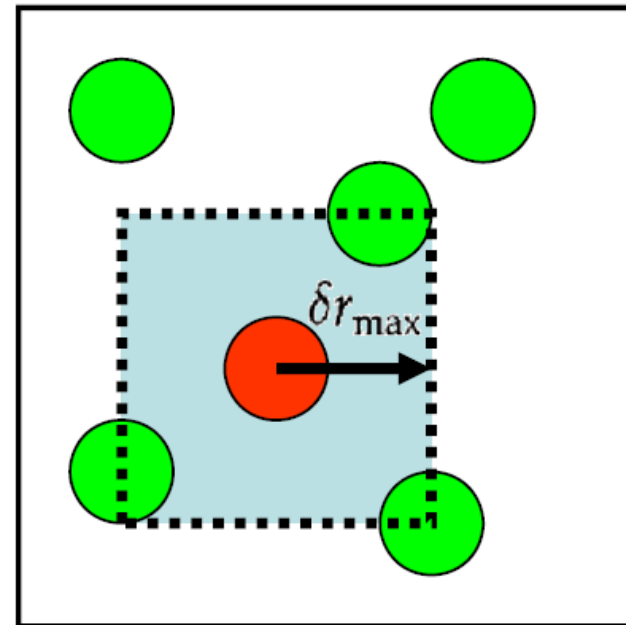
اجرای شبیه سازی مونت کارلو به روش متروپولیس در رایانه

- نوشتن برنامه شبیه سازی مونت کارلو برای شبیه سازی یک سیستم مولکولی ساده است. در هر مرحله از تکرار یک پیکربندی جدید تولید می شود. این کار با تغییر تصادفی در مختصات یکی از اتمها (که به صورت اتفاقی انتخاب می شود) صورت می پذیرد. اگر تولید کننده اعداد تصادفی در کامپیوتر یک عدد اتفاقی $0 \leq \xi \leq 1$ تولید نماید، حرکت اتم در هر دو جهت مثبت یا منفی در سه راستا با روابط زیر امکان پذیر است.

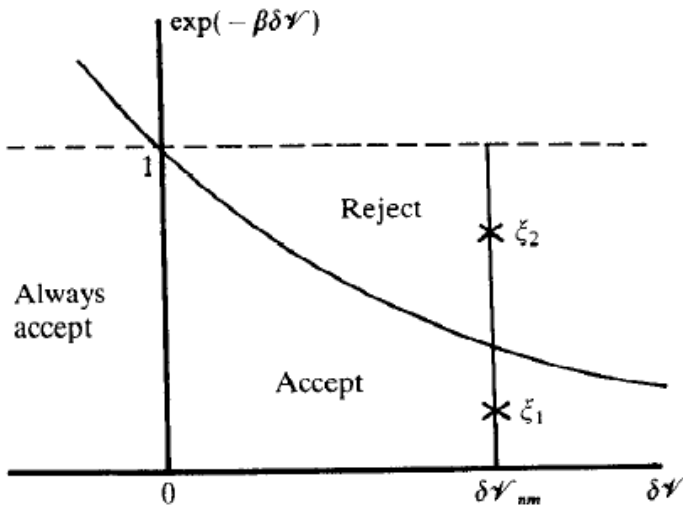
$$x_{\text{new}} = x_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}$$

$$y_{\text{new}} = y_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}$$

$$z_{\text{new}} = z_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}$$



• اگر انرژی در ساختار جدید کمتر از انرژی در ساختار قبلی باشد یعنی $\Delta U < 0$ ساختار جدید حفظ میشود.



• اگر انرژی در ساختار جدید بیشتر از انرژی در ساختار قبلی باشد، مقدار

با یک عدد تصادفی در بازه ی صفر و یک مقایسه می شود $\exp(-\frac{\Delta U}{k_B T})$

و اگر حاصل ضرب بولتزنم بزرگتر از عدد تصادفی بود ساختار جدید پذیرفته

می شود وگرنه رد می شود.

• برای ساختار جدید تغییر انرژی پتانسیل ناشی از جابجایی اتم مورد نظر صورت می گیرد. برای محاسبه ی

ΔU نیازی به محاسبه ی مجدد کل انرژی حالت جدید نیست، بلکه فقط تغییرات مربوط به اتمی که جا به جا می شود مورد نظر

است. به عنوان نمونه فرض کنید اتم i را جا به جا کرده ایم تغییرات انرژی پتانسیل برابر است با:

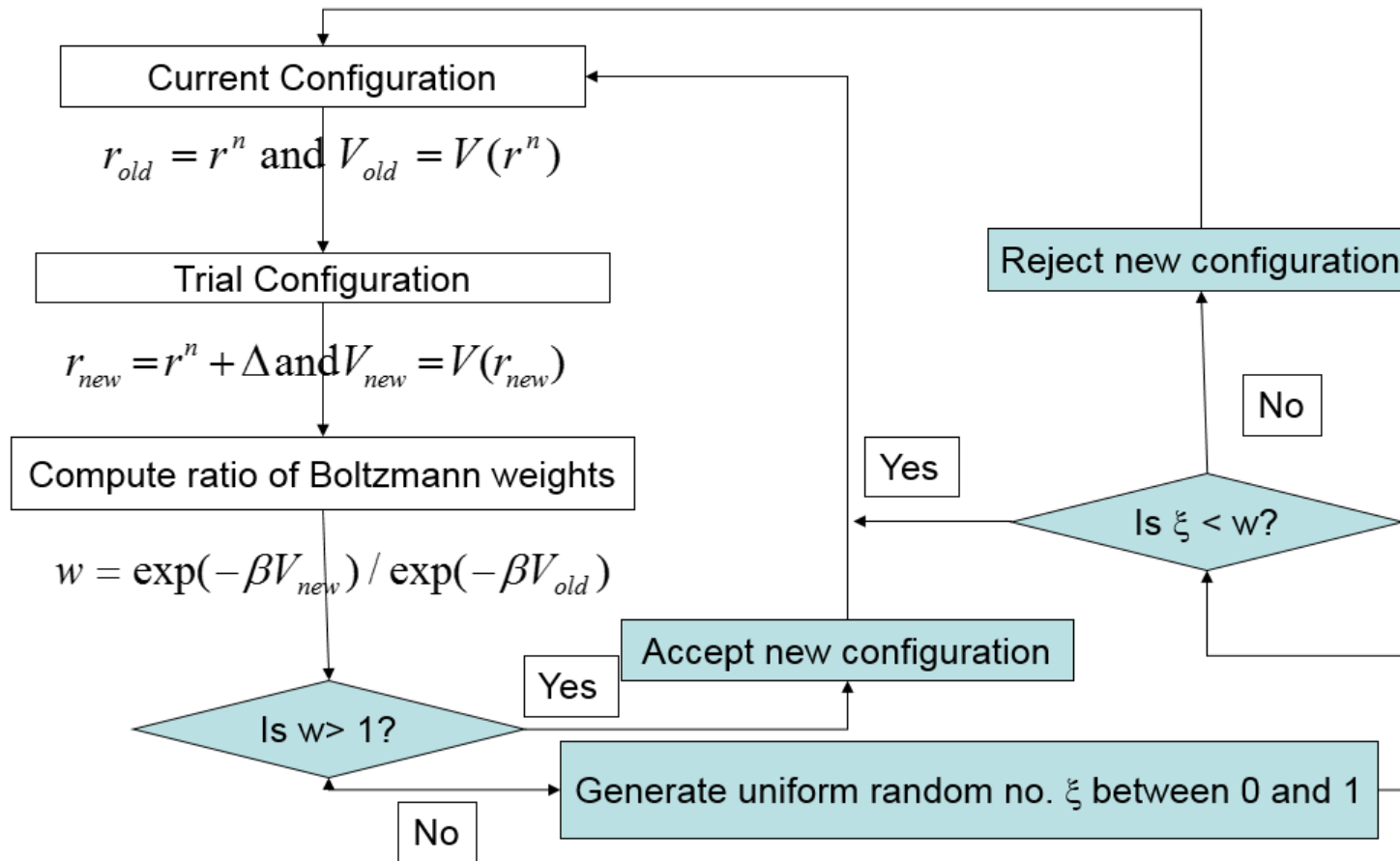
$$\Delta U = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u(r_{ij}^{new}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u(r_{ij}^{old})$$

• در محاسبه ی تغییر انرژی، برهم کنش صریح اتم i با تمام همسایه هایش تا فاصله r_c در نظر گرفته می شود. سهم اتم

های خارج از شعاع قطع با استفاده از تصحیح میدان واکنش تخمین زده می شود، اما در واقع این تصحیح برای اتم i در

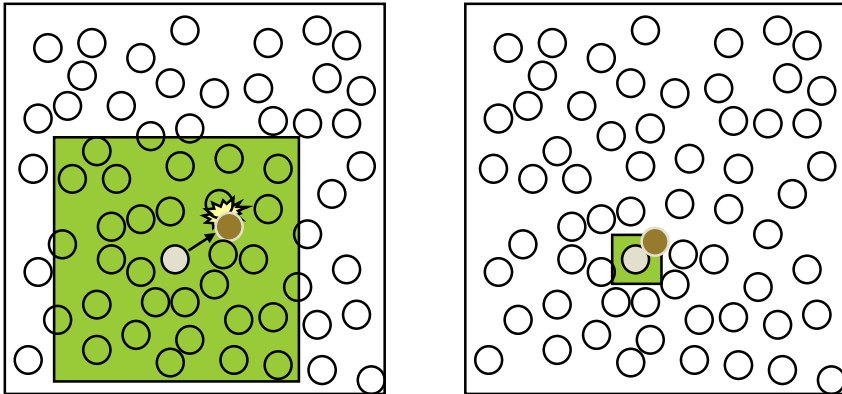
موقعیت جدید و قبلی یکسان است. لذا در تعیین $\Delta U(\mathbf{r}^N)$ نیازی به محاسبه ندارند.

Generating the Boltzmann Distribution



تنظیم طول جعبه جا به جایی

- مقدار δr_{\max} در پذیرش یا عدم پذیرش حرکات نقش مهمی دارد. معمولاً این پارامتر را طوری تنظیم می کنیم که حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد حرکت ها پذیرفته شود.
- اگر مقدار δr_{\max} خیلی کوچک باشد، خیلی از حرکت ها پذیرفته می شود، اما حالت های جدید پدید آمده مشابه بوده و فضای فاز به آهستگی پیموده می شود. اگر مقدار این پارامتر خیلی بزرگ باشد آنگاه بسیاری از حرکت ها به دلیل روی هم افتادن ذرات و بزرگ شدن مقدار انرژی پتانسیل حالت جدید، رد می شوند.



- تنظیم δr_{\max} در حین یک برنامه شبیه سازی به این صورت است که هر گاه تعداد زیادی از حرکت ها پذیرفته شوند، مقدار δr_{\max} را افزایش می دهیم و هر گاه تعداد حرکت های پذیرفته شده کم بود این پارامتر را کاهش می دهیم.
- البته مقدار پذیرش ۵۰ درصد مقدار بهینه ای نیست و بسته به مساله فرق می کند.

حرکت یک اتم یا همه اتم ها

- در روش مترو پولیس اولیه، یک اتم به صورت تصادفی انتخاب و حرکت داده می شود. می توان چند اتم یا همه اتم ها را به طور همزمان حرکت داد.
- به عنوان مثال آقای چاپمن برای شبیه سازی یک سیستم متشکل از ۳۲ اتم (با تبادلات لنارد-جونز)، همه اتم ها را در هر مرحله جا به جا نموده و با تنظیم جابه جایی به صورت $\delta r_{\max} = 0.3\sigma$ نسبت پذیرش ۳۰ درصد را بدست آورد.
- البته تا کنون یک روش سیستماتیک برای جابجایی مناسب ذرات توسعه نیافته است. ولی به نظر می رسد برای سیستم های با انعطاف پذیری بالاتر و چگالی کمتر جابجایی اتم های بیشتر، سرعت پیمایش فضای فاز را افزایش می دهد.
- روش معمول دیگر در شبیه سازی های مونت کارلو این است که به جای حرکت دادن تصادفی اتم ها، ذرات به ترتیب حرکت داده شوند (مثلا بر اساس اندیس).



مزایا و معایب روش مونت کارلو

- مزایا:

- عدم نیاز به محاسبه نیروها

- به راحتی قابلیت تولید خواص تعادلی هنگردهای مختلف را دارد (نیاز به استفاده از ترموستات یا باروستات نیست).

- توانایی شبیه سازی سیستم های بسیار بزرگ

- برنامه نویسی ساده تر

- معایب:

- عدم توانایی تولید پیکربندی سیستم بر حسب زمان

- عدم توانایی شبیه سازیهای غیر تعادلی

- وجود مشکلاتی جهت پیاده سازی در مولکولهای انعطاف پذیر



شبیه سازی مونت کارلو برای مولکولها

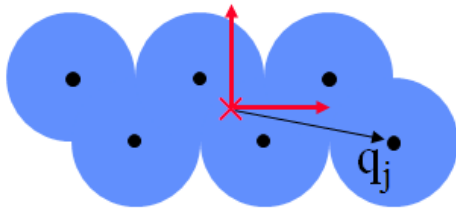
- روش مونت کارلو به سادگی برای سیستم های اتمی قابل اجرا است زیرا تنها حرکت انتقالی برای آن ها در نظر می گیرد.
- اعمال این روش برای مولکول ها به علت وجود حرکت دورانی (در کنار حرکت انتقالی) مشکلاتی را ایجاد می کند.
- **مولکول ها یا صلب اند یا انعطاف پذیر.** نحوه اجرای شبیه سازی مونت کارلو برای این مولکول ها متفاوت است، که در ادامه به آن ها پرداخته می شود.



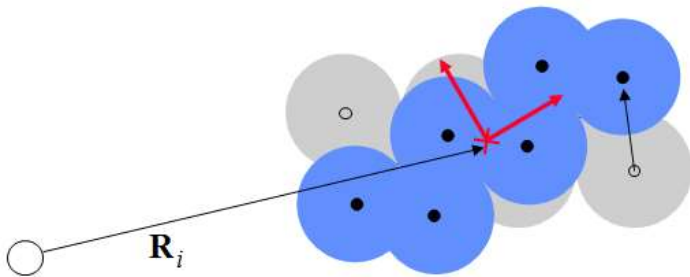
شبیه سازی مونت کارلو برای مولکولهای صلب

- یک سیستم مولکولی را در نظر بگیرید که تمام پتانسیلهای لازم برای مدلسازی دینامیک آن در اختیار است. برای این سیستم حرکات متفاوت عبارتند از:

- **حرکات انتقالی:** این حرکات، با جابجایی تصادفی مرکز جرم مولکول در جهت محورهای مختصات بدست می آید. برای جابجایی مرکز جرم مولکول همانند روشهایی که تا کنون برای جابجایی مرکز جرم اتمها گفته شد استفاده می شود.

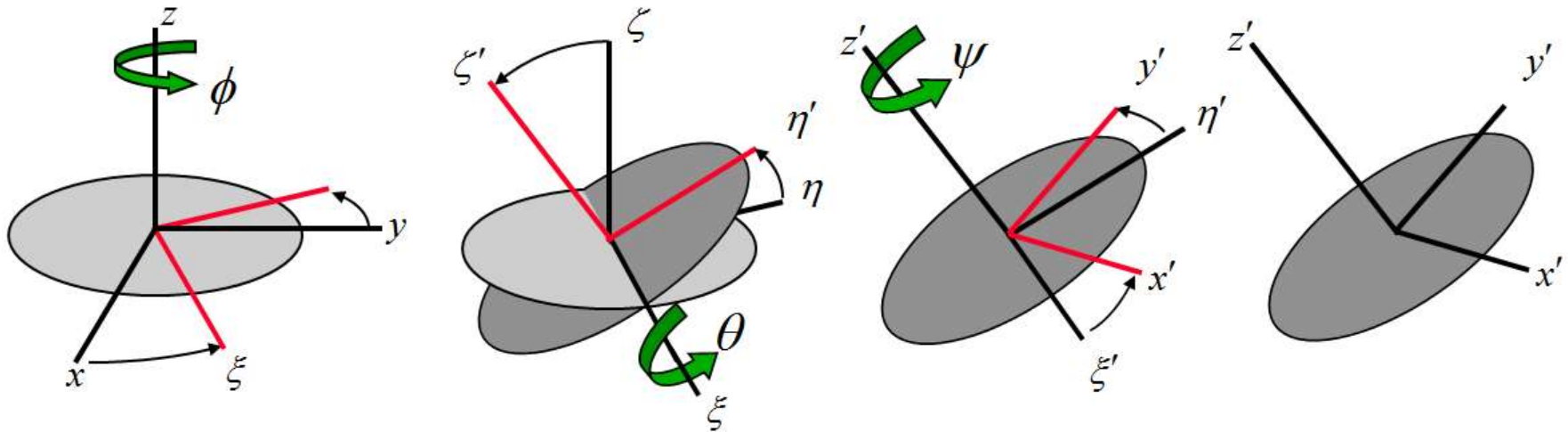


- **حرکات دورانی:** از جمله حرکات های مهم در سیستم های مولکولی حرکت هایی است که جهت گیری یک مولکول را نشان می دهد. برای انجام حرکت هایی که جهت گیری مولکول را نشان می دهد از حرکت های خاصی استفاده می شود که در ادامه به آن اشاره می کنیم.



ایجاد حرکات دورانی

- می توان از زوایای اوایلر برای تبدیل دو دستگاه به یکدیگر و نشان دادن مقدار چرخش یک مولکول در فضا استفاده نمود.



- شکل بالا یک ترکیب از چرخش دستگاه ها را نسبت به هم نشان می دهد که در آن برای رسیدن از حالت اولیه به حالت نهایی، ابتدا مولکول حول محور Z به اندازه ϕ دوران نموده و سپس حول محور X جدید به اندازه θ دوران نموده و در انتها به اندازه ψ حول محور Z جدید دوران می نماید.

- ماتریس تبدیل بین مختصات جدید یک نقطه از مولکول با مختصات قبلی آن عبارت است از:

$$\mathbf{v}_{\text{new}} = \mathbf{A}\mathbf{v}_{\text{old}}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \delta\phi \cos \delta\psi - \sin \delta\phi \cos \delta\theta \sin \delta\psi & \sin \delta\phi \cos \delta\psi + \cos \delta\phi \cos \delta\theta \sin \delta\psi & \sin \delta\theta \sin \delta\psi \\ -\cos \delta\phi \sin \delta\psi - \sin \delta\phi \cos \delta\theta \cos \delta\psi & -\sin \delta\phi \sin \delta\psi + \cos \delta\phi \cos \delta\theta \cos \delta\psi & \sin \delta\theta \cos \delta\psi \\ \sin \delta\phi \sin \delta\theta & -\cos \delta\phi \sin \delta\theta & \cos \delta\theta \end{pmatrix}$$

- یک روش مناسب برای نمونه برداری به صورت یکنواخت روی ϕ و ψ و به صورت یکنواخت روی $\cos\theta$ است.

$$\phi_{\text{new}} = \phi_{\text{old}} + 2(\xi - 1)\delta\phi_{\text{max}}$$

$$\cos \theta_{\text{new}} = \cos \theta_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta(\cos \theta)_{\text{max}}$$

$$\psi_{\text{new}} = \psi_{\text{old}} + 2(\xi - 1)\delta\psi_{\text{max}}$$

- **عیب روش اویلر** این است که به علت **محاسبه توابع مثلثاتی بسیار زمان گیر** است.

استفاده از کوآترنیون ها برای ایجاد چرخش در مولکول

$$q_0 = \cos \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} (\phi + \psi)$$

$$q_1 = \sin \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} (\phi + \psi)$$

$$q_2 = \sin \frac{1}{2} \theta \sin \frac{1}{2} (\phi + \psi)$$

$$q_3 = \cos \frac{1}{2} \theta \sin \frac{1}{2} (\phi + \psi)$$

• روابط حاکم بر کوآترنیون ها و ارتباط آن ها با زوایای اویلر عبارتند از:

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1.$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}$$

• برای تولید جهت جدید بایستی چهار عدد تصادفی برای مقادیر کوآترنیون در نظر گرفت که البته بایستی شرط مجموع مجذور یک برای آن ها برقرار باشد. برای این منظور داریم:

۱- جفت های اعداد (ξ_1, ξ_2) را بین منفی یک تا یک با شرط $S_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 < 1$ تولید کن.

۲- جفت های اعداد (ξ_3, ξ_4) را بین منفی یک تا یک با شرط $S_2 = \xi_3^2 + \xi_4^2 < 1$ تولید کن.

۳- بردار رندم کوآترنیون را به صورت $(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \sqrt{(1 - S_1)/S_2}, \xi_4 \sqrt{(1 - S_1)/S_2})$ تولید کن.



شبیه سازی مونت کارلو برای مولکولهای انعطاف پذیر

- پیاده سازی یک شبیه سازی موفق مونت کارلو مولکولهای انعطاف پذیر اغلب سخت است مگر اینکه سیستم کوچک باشد یا اینکه تعدادی از درجات آزادی داخلی مولکول فریز شوند یا اینکه مدل و روشهای خاص اعمال شوند.
- ساده ترین راه برای رسیدن به ساختار جدید این است که حرکات مربوط به درجات آزادی داخلی نیز در نظر گرفته شود. یعنی علاوه بر دوران و انتقال مولکول، مکان تک تک اتم های سیستم نیز جا به جا شوند.
- با این حال، اغلب برای رسیدن به مقدار درصد پذیرش قابل قبول از تغییر پیکربندی، لازم است که جا به جایی های اتمی بسیار کوچک باشند و این به معنی پیمایش بسیار آهسته فضای فاز است.
- به عنوان نمونه یک تغییر بسیار کوچک در طول پیوند یا زاویه خمش منجر به افزایش شدیدی در انرژی می شود.



در شکل مقابل جابجایی شدید اتمهای انتهایی زنجیره با یک تغییر کوچک در زاویه خمش مشاهده می شود.

- یک راهکار برای رفع این مشکل، منجمد کردن برخی درجات آزادی (درجات آزادی نسبتا صلب) مانند طول پیوندها و زوایه های خمش پیوندی است.
- در این حالت جابجایی اتم های سیستم تحت این قیود صورت می پذیرد.
- از چنین الگوریتم هایی به طور وسیع برای بررسی مولکولهای کوچک مانند بوتان استفاده شده است.

