

## Лекция 5

### Методы компьютерного моделирования в физике



### План лекции

- Мотивация компьютерного эксперимента. Взаимосвязь между экспериментом, теорией и компьютерным экспериментом
- Методы компьютерного эксперимента
  - ◆ Метод молекулярной динамики (МД)
  - ◆ Метод броуновской динамики
  - ◆ Метод Монте-Карло (МК)
  - ◆ Фундаментальные ограничения
- История компьютерного эксперимента
- МД-моделирование динамики молекул



## Компьютерный эксперимент: Мотивация

- Лишь немногие проблемы современной физики, химии, материаловедения и др. могут быть решены аналитически



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

3



## Компьютерный эксперимент: Мотивация



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

4



## Взаимосвязь между экспериментом, теорией и КЭ



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

5



## Computer simulation methods: Basic definitions

- Let us consider a system with model Hamiltonian  $H(X)$ , where  $X=(x_1, \dots, x_n)$  is a state of the system
- The set of states  $\{X\}$  constitute the available phase  $\Omega$



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

6



## Computer simulation methods. How to compute the property A of the system?

- As an ensemble average with the partition function Z:

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(X) f(H(X)) dX \quad Z = \int_{\Omega} f(H(X)) dX$$

- As a time average along a trajectory in phase space  $\Phi$ :

$$\bar{A}_t = (t - t_0)^{-1} \int_{t_0}^t A(X(\tau)) d\tau$$

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

7



## Computer simulation methods: Are the two averages the same?

- Yes, if the ergodicity condition is fulfilled.

Then,  $\langle A \rangle = \bar{A}_{\infty}$

- In reality:  $\langle A \rangle \approx \bar{A}_t$

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

8



## Динамика системы в фазовом пространстве

- Deterministic methods use intrinsic dynamics of the model to propagate the system
  - ◆ The molecular dynamics (MD) method computes phase space trajectories of a collection of “particles”, which individually obey classical laws of motion
- Stochastic methods
  - ◆ Finite-size effects
  - ◆ Number of samples or realizations cannot be infinitively large
  - ◆ Computer-generated random numbers have built-in correlations

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

9

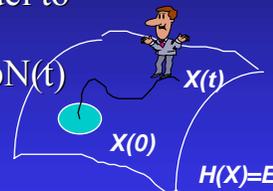


## Динамика системы в фазовом пространстве

- Deterministic methods use intrinsic dynamics of the model to propagate the system

$$X(t) = (x_1(t), \dots, x_N(t); p_1(t), \dots, p_N(t))$$

) Molecular dynamics (MD) method computes phase space trajectories of a collection of “particles”, which individually obey classical laws of motion



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

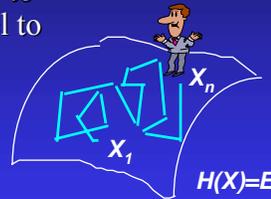
10



## Динамика системы в фазовом пространстве

- Stochastic methods use Markov process as a probabilistic analogue to the intrinsic dynamics of the model to propagate the system  
 $\{X\} = \{X_1, \dots, X_n\}$

- Brownian dynamics
- Monte-Carlo method



3 November 2001

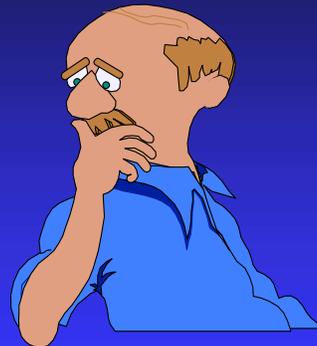
Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

11



## Методы КЭ: Фундаментальные ограничения

- Детерминистические методы
  - ◆ Эффекты конечных размеров системы
  - ◆ Время моделирования траектории системы конечно
  - ◆ Ошибки вычислений (округлений)
- Стохастические методы
  - ◆ Эффекты конечных размеров системы
  - ◆ Число реализаций конечно
  - ◆ Компьютерные генераторы случайных чисел генерируют коррелированные числа



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

12



## Компьютерный эксперимент: Немного истории

- 1946: Von Neuman, Ulam Metropolis выполнили цикл работ по стохастическому моделированию диффузии нейтронов и делению материи в Лос Аламосе, используя первый компьютер ENIAC
- 1949: Название "Monte Carlo" было впервые введено Metropolis & Ulam
- 1957: Первая работа по Молекулярной Динамике (МД) твердых сфер (Alder&Wainwright); Первое МК моделирование жидкости с использованием потенциала взаимодействия типа Ленарда-Джонса (Wood&Parker)
- 1964: МД аргона с использованием потенциала Ленарда-Джонса (Rahman)
- 1967: Алгоритм Верле (Verlet) & МД жидкостей

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

13



## Компьютерный эксперимент: Немного истории

- 1964: Первые советские МД эксперименты по динамике многоатомных молекул (Балабаев, Пушино)
- 1968: Первая западная работа по МД двухатомных молекул (Berne&Harp)
- 1969: Первая работа по МК-моделированию воды (Parker&Watts)
- 1971: МД моделирование воды (Rahman&Stillinger)
- 1977: Первая работа по моделированию динамики протеинов (McCammon, Gelin, Karplus)
- 1978: Квантовое МК-моделирование (Parker)
- 1981: МД фазовых переходов в кристалле (Rahman&Parinello)

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

14



## Сравнение данных МД КЭ и реального эксперимента

### Характеристика

#### Структура:

Позиции атомов  
Расстояния между атомами

#### Динамика:

Частоты колебаний  
Скорости релаксации

### Эксперимент

X-ray  
Рассеяние нейтронов  
ЯМР

Оптическая спектроскопия  
ЯМР

Возможно также измерение термодинамических характеристик (плотность, свободная энергия, температура и др.)

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

15



## Насколько надежны МД-эксперименты?

- Это зависит от:
  - ◆ Точности задания молекулярной модели и силового поля
  - ◆ От того, хорошо-ли мы решаем уравнения движения
- Великолепные примеры предсказания в физике жидкости и динамике больших молекул, формирования структур на поверхности, роста кристаллов и др.

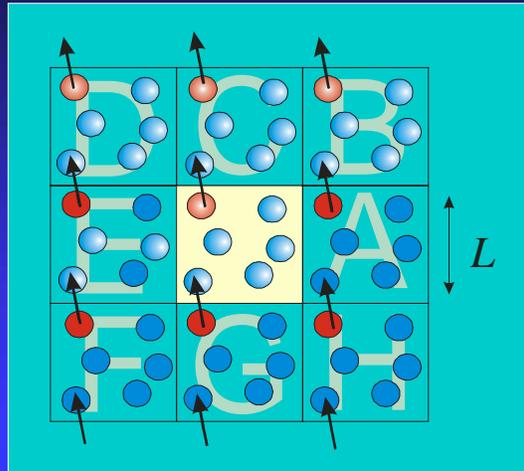
3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

16



## Периодические граничные условия



2D квадратная периодическая решетка

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

17



## Model (empirical) potential energy surfaces

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = U_s + U_b + U_{\text{tor}} + U_{\text{vw}} + U_{C_2C_2'}$$

$$U_s = 0.5 \sum_b k_b (b - b_0)^2$$

$$U_b = 0.5 \sum_\varphi k_\varphi (\varphi - \varphi_0)^2$$

$$U_{\text{tor}} = 0.5 \sum_\theta \{ V_2 [1 - \cos(2\theta)] + V_4 [1 - \cos(4\theta)] \} = \sum_\theta [V_2 \sin^2(\theta) + V_4 \sin^2(2\theta)]$$

$$U_{\text{vw}} = \sum_r \begin{cases} f [-2.25/r_n^6 + 8.28 \times 10^5 \exp(-r_n/0.0736)], & \text{if } r \geq r_0; \\ V \exp(-kr_n), & \text{otherwise.} \end{cases}$$

$$U_{C_2C_2'} = D_{CC} \{ \exp[-2\beta_c(R_{CC} - R_{eq})] - 2 \exp[-\beta_c(R_{CC} - R_{eq})] \}$$

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

18



## Пример: Механизм зрения

**Vision**

The rhodopsin molecule is the first link in the chain that leads from light's hitting the eye to the brain's acknowledging that light.

3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

19



## Пример: Механизм зрения

**Rhodopsin**

Consists of two parts:

- 1 The photosensitive pigment, **retinal**
- 2 The remainder of the molecule **opsin**

3 November 2001

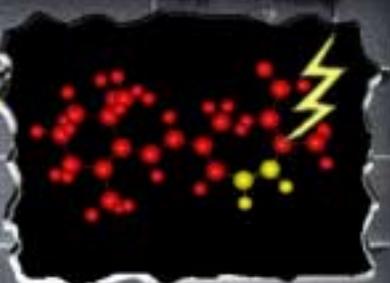
Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

20



## Пример: Механизм зрения

**Light Absorption**



When light is absorbed by 11-cis retinal, enough energy is given to the molecule that it can go to the **all-trans** configuration.

3 November 2001

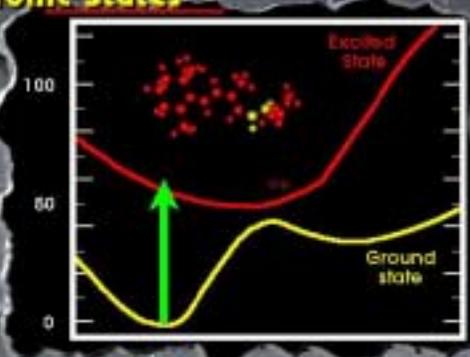
Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

21



## Пример: Механизм зрения

**Electronic States**



When **retinal** absorbs a visible photon, it makes a jump from one state to another.

3 November 2001

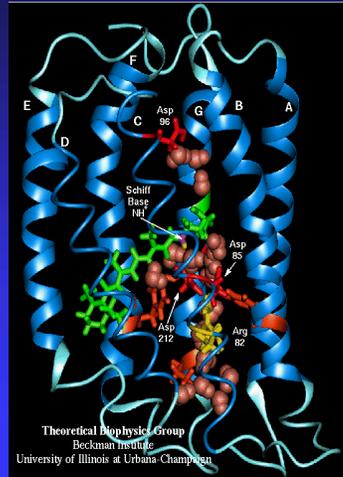
Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

22



## МД моделирование молекулы бактериородопсина (bR)

- bR – это мембранный протеин (мембрана Halobacterium Halobium)
- Функция bR в Природе – передача протона
- Этот механизм управляется светом (молекула ретиналя внутри каждой молекулы bR является приемником)
- bR содержит около 4000 атомов



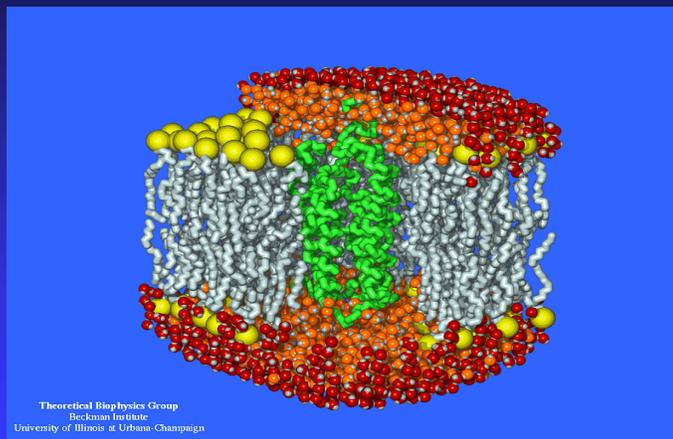
3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

23



## МД моделирование молекулы бактериородопсина (bR)



3 November 2001

Victor N. Zadkov: Lectures on Computer Physics

24