

Fortgeschrittene MD/MC Methoden

Wie man die freie Energie berechnet

Andreas Irmler

7. Januar 2010

Ein Vorgang bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl läuft dann spontan ab, wenn $(dF)_{T,V,N} < 0$ gilt.

- 1 Freie Energie
- 2 Metropolis Algorithmus
- 3 Thermodynamische Integration
- 4 Widom Testteilchenmethode
- 5 Overlapping Distribution Methode
- 6 Umbrella Sampling

- die freie Energie erhält man durch eine Legendre-Transformation aus U

- die freie Energie erhält man durch eine Legendre-Transformation aus U
- $F = U - TS$

- die freie Energie erhält man durch eine Legendre-Transformation aus U
- $F = U - TS$
- differentielle Form: $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

- die freie Energie erhält man durch eine Legendre-Transformation aus U
- $F = U - TS$
- differentielle Form: $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
- $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$
- $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p$
- $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$

Statistische Physik

$$F = -\kappa_B T \ln Z = -\kappa_B T \ln \left(\frac{\int dp^N dr^N \exp(-\beta H)}{h^{3N} N!} \right) \quad (1)$$

Statistische Physik

$$F = -\kappa_B T \ln Z = -\kappa_B T \ln \left(\frac{\int dp^N dr^N \exp(-\beta H)}{h^{3N} N!} \right) \quad (1)$$

Annahme: Potential unabhängig von Impulsen

$$F = -\kappa_B T \ln \left(\frac{\int dr^N \exp(-\beta U(r^N))}{\Lambda^{3N} N!} \right) \quad (2)$$

Mit der thermischen Wellenlänge $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \kappa_B T}}$

Statistische Physik

$$F = -\kappa_B T \ln Z = -\kappa_B T \ln \left(\frac{\int dp^N dr^N \exp(-\beta H)}{h^{3N} N!} \right) \quad (1)$$

Annahme: Potential unabhängig von Impulsen

$$F = -\kappa_B T \ln \left(\frac{\int dr^N \exp(-\beta U(r^N))}{\Lambda^{3N} N!} \right) \quad (2)$$

Mit der thermischen Wellenlänge $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \kappa_B T}}$

Freie Energie Differenz:

$$\Delta F = F_1 - F_0 = -\kappa_B T \ln \frac{Z_1}{Z_0} = -\kappa_B T \ln \frac{\int dr^N \exp(-\beta U_1(r^N))}{\int dr^N \exp(-\beta U_0(r^N))} \quad (3)$$

- 1 Freie Energie
- 2 Metropolis Algorithmus
- 3 Thermodynamische Integration
- 4 Widom Testteilchenmethode
- 5 Overlapping Distribution Methode
- 6 Umbrella Sampling

Metropolis

- generiere Konfiguration $a \{ \vec{r}_i^a \}, U(a), i = 1, \dots, N$

Metropolis

- generiere Konfiguration $a \{ \vec{r}_i^a \}, U(a), i = 1, \dots, N$
- wähle Zufällig ein Teilchen $j \in [1, N]$
- verschiebe Teilchen j um $\vec{\Delta}, \vec{\Delta}$ zufällig gewählt
$$\vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta}$$
$$n = \left\{ \vec{r}_{i \neq j}^n = \vec{r}_{i \neq j}^a, \vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta} \right\}$$

Metropolis

- generiere Konfiguration $a \{ \vec{r}_i^a \}, U(a), i = 1, \dots, N$
- wähle Zufällig ein Teilchen $j \in [1, N]$
- verschiebe Teilchen j um $\vec{\Delta}, \vec{\Delta}$ zufällig gewählt
$$\vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta}$$
$$n = \left\{ \vec{r}_{i \neq j}^n = \vec{r}_{i \neq j}^a, \vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta} \right\}$$
- berechne $U(n)$

Metropolis

- generiere Konfiguration $a \{ \vec{r}_i^a \}, U(a), i = 1, \dots, N$
- wähle Zufällig ein Teilchen $j \in [1, N]$
- verschiebe Teilchen j um $\vec{\Delta}, \vec{\Delta}$ zufällig gewählt
$$\vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta}$$
$$n = \left\{ \vec{r}_{i \neq j}^n = \vec{r}_{i \neq j}^a, \vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta} \right\}$$
- berechne $U(n)$
- akzeptiere Schritt mit Wahrscheinlichkeit
$$A(a \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta(U(n) - U(a))})$$

Metropolis

- generiere Konfiguration $a \{ \vec{r}_i^a \}, U(a), i = 1, \dots, N$
- wähle Zufällig ein Teilchen $j \in [1, N]$
- verschiebe Teilchen j um $\vec{\Delta}, \vec{\Delta}$ zufällig gewählt
 $\vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta}$
 $n = \left\{ \vec{r}_{i \neq j}^n = \vec{r}_{i \neq j}^a, \vec{r}_j^n = \vec{r}_j^a + \vec{\Delta} \right\}$
- berechne $U(n)$
- akzeptiere Schritt mit Wahrscheinlichkeit
 $A(a \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta(U(n) - U(a))})$
- Gehe zu Schritt 2

Metropolis

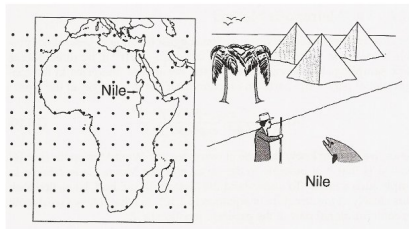
Output des Metropolis Algorithmus ist ein Ensemble Mittel:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N \exp(-\beta U) \cdot A}{\int dr^N \exp(-\beta U)}$$

Metropolis

Output des Metropolis Algorithmus ist ein Ensemble Mittel:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N \exp(-\beta U) \cdot A}{\int dr^N \exp(-\beta U)}$$



- 1 Freie Energie
- 2 Metropolis Algorithmus
- 3 Thermodynamische Integration
- 4 Widom Testteilchenmethode
- 5 Overlapping Distribution Methode
- 6 Umbrella Sampling

Thermodynamische Integration

- zwei verschiedene Zustände
- potentielle Energien bekannt

Thermodynamische Integration

- zwei verschiedene Zustände
- potentielle Energien bekannt

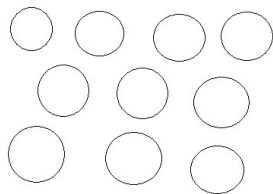


Abbildung: System 1

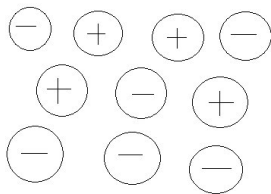


Abbildung: System 2

Vorgehensweise

beide Zustände durch einen Kopplungsparameter verbinden

$$U(\lambda) = C_1(\lambda) \cdot U_1 + C_2(\lambda) \cdot U_2 \quad (4)$$

Bedingungen an C_1 und C_2

- $0 \leq \lambda \leq 1$
- $C_1(0) = C_2(1) = 1$
- $C_1(1) = C_2(0) = 0$

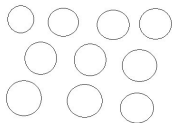


Abbildung:
System 1

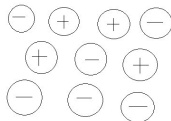


Abbildung:
System 2

Mathematik

Gl.(2) nach λ ableiten

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,V,T,\lambda} &= -\frac{\partial}{\partial \lambda} \kappa_B T \ln Z(N, V, T, \lambda) \\ &= -\kappa_B T \frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda}\end{aligned}$$

Mathematik

Gl.(2) nach λ ableiten

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,V,T,\lambda} &= -\frac{\partial}{\partial \lambda} \kappa_B T \ln Z(N, V, T, \lambda) \\ &= -\kappa_B T \frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\int dr^N \left(\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda}\right) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(\lambda)]}\end{aligned}$$

Mathematik

Gl.(2) nach λ ableiten

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,V,T,\lambda} &= -\frac{\partial}{\partial \lambda} \kappa_B T \ln Z(N, V, T, \lambda) \\ &= -\kappa_B T \frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\int dr^N \left(\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda}\right) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(\lambda)]}\end{aligned}$$

Mathematik

Gl.(2) nach λ ableiten

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,V,T,\lambda} &= -\frac{\partial}{\partial \lambda} \kappa_B T \ln Z(N, V, T, \lambda) \\ &= -\kappa_B T \frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\int dr^N \left(\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda}\right) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(\lambda)]}\end{aligned}$$
$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (5)$$

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (6)$$

- Integral wird mit Gauß-Quadratur gelöst

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (6)$$

- Integral wird mit Gauß-Quadratur gelöst
- über 3 Rechnungen kann der Fehler abgeschätzt werden

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (6)$$

- Integral wird mit Gauß-Quadratur gelöst
- über 3 Rechnungen kann der Fehler abgeschätzt werden

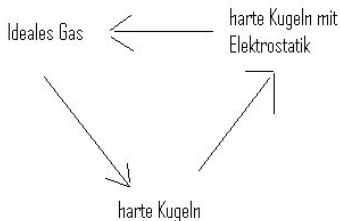


Abbildung: Thermodynamischer Zyklus

- 1 Freie Energie
- 2 Metropolis Algorithmus
- 3 Thermodynamische Integration
- 4 Widom Testteilchenmethode
- 5 Overlapping Distribution Methode
- 6 Umbrella Sampling

Idee

Aus

$$(dF)_{T,V} = dU - TdS + \mu dN$$

folgt

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$$

Idee

Aus

$$(dF)_{T,V} = dU - TdS + \mu dN$$

folgt

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$$

Für große N gilt: $F(N+1) - F(N) = \mu$

Für große N gilt: $F(N + 1) - F(N) = \mu$

Für große N gilt: $F(N + 1) - F(N) = \mu$

Mit (2) gilt:

$$\begin{aligned}\mu &= -\kappa_B T \ln \left(\frac{Z_{N+1}}{Z_N} \right) \\ &= -\kappa_B T \ln \frac{1}{\Lambda^d \cdot (N + 1)} - \kappa_B T \frac{\int ds^{N+1} \exp[-\beta U(s^{N+1})]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^N)]}\end{aligned}$$

Für große N gilt: $F(N + 1) - F(N) = \mu$

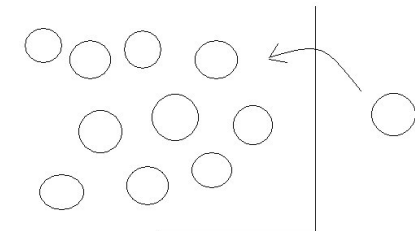
Mit (2) gilt:

$$\begin{aligned}
 \mu &= -\kappa_B T \ln \left(\frac{Z_{N+1}}{Z_N} \right) \\
 &= -\kappa_B T \ln \frac{1}{\Lambda^d \cdot (N + 1)} - \kappa_B T \frac{\int ds^{N+1} \exp[-\beta U(s^{N+1})]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^N)]}
 \end{aligned}$$

$$\mu = \mu_{id} + \mu_{ex}$$

$$\begin{aligned}\mu_{ex} &= -\kappa_B T \frac{\int ds^{N+1} \exp[-\beta U(s^{N+1})]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^N)]} \\ &= -\kappa_B T \ln \frac{\int ds^N ds_{N+1} \exp[-\beta \Delta U] \cdot \exp[-\beta U(s^N)]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^N)]} \\ &= -\kappa_B T \ln \int ds_{N+1} \langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_N\end{aligned}$$

$$\mu_{ex} = -\kappa_B T \ln \int ds_{N+1} \langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_N \quad (7)$$



- 1 Freie Energie
- 2 Metropolis Algorithmus
- 3 Thermodynamische Integration
- 4 Widom Testteilchenmethode
- 5 Overlapping Distribution Methode
- 6 Umbrella Sampling

Vorgehensweise

- Zwei Systeme 0 und 1 mit gleichem NVT
- Potentielle Energie $U_0(s^N)$ und $U_1(s^N)$ bekannt

Vorgehensweise

- Zwei Systeme 0 und 1 mit gleichem NVT
- Potentielle Energie $U_0(s^N)$ und $U_1(s^N)$ bekannt
- $p_1(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)}$
- berechne p_0

Vorgehensweise

- Zwei Systeme 0 und 1 mit gleichem NVT
- Potentielle Energie $U_0(s^N)$ und $U_1(s^N)$ bekannt
- $p_1(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)}$
- berechne p_0

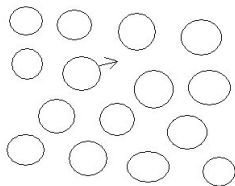


Abbildung: System 1

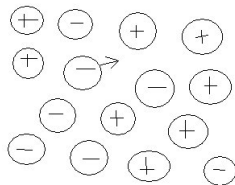


Abbildung: System 0

Mathematik

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\ &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta(U_0 + \Delta U)) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \end{aligned}$$

Mathematik

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\ &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta(U_0 + \Delta U)) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\ &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \exp(-\beta \Delta U) \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_0)} \end{aligned}$$

Mathematik

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\ &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta(U_0 + \Delta U)) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\ &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \exp(-\beta \Delta U) \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_0)} \end{aligned}$$

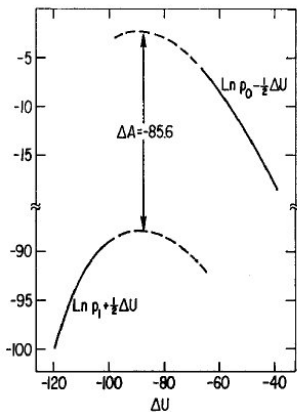
Mathematik

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\
 &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta(U_0 + \Delta U)) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \\
 &= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \exp(-\beta \Delta U) \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_0)}
 \end{aligned}$$

$$p_1(\Delta U) = \exp(\beta \Delta F) \exp(-\beta \Delta U) p_0(\Delta U) \quad (8)$$

$$p_1(\Delta U) = \exp(-\beta\Delta F)\exp(-\beta\Delta U)p_0(\Delta U)$$

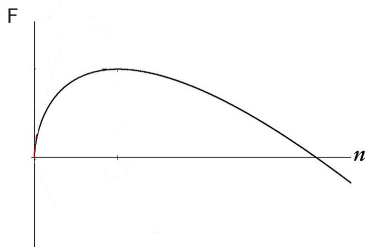
$$\ln p_1(\Delta U) + \frac{\beta\Delta U}{2} = \beta\Delta F + \ln p_0(\Delta U) - \frac{\beta\Delta U}{2} \quad (9)$$



- 1 Freie Energie
- 2 Metropolis Algorithmus
- 3 Thermodynamische Integration
- 4 Widom Testteilchenmethode
- 5 Overlapping Distribution Methode
- 6 Umbrella Sampling

Problematik

Beispiel aus der Nukleationstheorie:



Lösung

Wir nehmen nicht mehr $\exp(-\beta U_0)$ um zu entscheiden, ob wir einen Schritt akzeptieren

Lösung

Wir nehmen nicht mehr $\exp(-\beta U_0)$ um zu entscheiden, ob wir einen Schritt akzeptieren sondern $\Pi = \omega \cdot \exp(-\beta U_0)$

Lösung

Wir nehmen nicht mehr $\exp(-\beta U_0)$ um zu entscheiden, ob wir einen Schritt akzeptieren sondern $\Pi = \omega \cdot \exp(-\beta U_0)$

$$\begin{aligned}
 \exp(-\beta \Delta F) &= \frac{\int dr^N \exp(-\beta \Delta U(r^N)) \exp(-\beta U_0(r^N))}{\int dr^N \exp(-\beta U_0(r^N))} \\
 &= \frac{\int dr^N \frac{\exp(-\beta \Delta U(r^N))}{\omega} \omega \exp(-\beta U_0(r^N))}{\int dr^N \frac{1}{\omega} \omega \exp(-\beta U_0(r^N))} \\
 &= \frac{\left\langle \frac{\exp(-\beta \Delta U(r^N))}{\omega} \right\rangle_{\Pi}}{\left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle_{\Pi}}
 \end{aligned}$$

Probleme

- Welche Funktion für ω ist sinnvoll und effektiv?

Probleme

- Welche Funktion für ω ist sinnvoll und effektiv?

Möglichkeiten

- Energiebarrieren überwinden
- kompletten „interessanten“ Phasenraum abtasten

Literatur

- Understanding Molecular Simulation , Frenkel und Smit
- Nonphysical Sampling Distribution in Monte Carlo Free-Energy Estimation, Torrie and Valleau
- Monte Carlo Free Energy Estimation , Bennett
- Equation of State Calculation of Fast Computing Machines , Metropolis