

Fortgeschrittene MD/MC Methoden  
Wie man die freie Energie berechnet

Andreas Irmler

22. März 2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Freie Energie</b>	<b>2</b>
1.1	Motivation . . . . .	2
1.2	Bedeutung in der Thermodynamik . . . . .	2
1.3	Aus der statistischen Physik . . . . .	2
1.4	Probleme der Bestimmung der freien Energie aus der Zustandssumme . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Thermodynamische Integration</b>	<b>4</b>
2.1	Idee . . . . .	4
2.2	Mathematische Herleitung . . . . .	4
2.3	Durchführung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Widom Testteilchenmethode</b>	<b>6</b>
3.1	Herleitung . . . . .	6
3.2	Vorgehensweise bei der Simulation . . . . .	6
3.3	Probleme . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Overlapping Distribution Methode</b>	<b>8</b>
4.1	Idee . . . . .	8
4.2	Auswertung und Probleme . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Umbrella Sampling</b>	<b>10</b>
5.1	Problem . . . . .	10
5.2	Idee . . . . .	10
5.3	Schwierigkeiten . . . . .	11
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>12</b>

# Kapitel 1

## Freie Energie

### 1.1 Motivation

Die freie Energie eines Systems zu kennen, ist in vielen Fällen von großer Bedeutung. Zum einen lassen sich bei bekannter freier Energie viele thermodynamische Observablen bestimmen. Zum anderen minimiert ein System mit konstantem Volumen und konstanter Temperatur im Gleichgewichtszustand seine freie Energie.

### 1.2 Bedeutung in der Thermodynamik

In der Thermodynamik geht die freie Energie  $F$  aus einer Legendre-Transformation der inneren Energie  $U$  hervor. Heißt:

$$F(T, V) = U(T, S) - TS \quad (1.1)$$

wobei  $T$  die Temperatur,  $S$  die Entropie und  $V$  das Volumen darstellt. Für sie gilt:

$$dF(T, V) = -SdT - pdV \quad (1.2)$$

Aus dieser Gleichung können sofort 2 wichtige Beziehungen abgeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad (1.4)$$

Bei bekannter freier Energie können also viele wichtigen thermodynamischen Observablen des Systems gewonnen werden.

### 1.3 Aus der statistischen Physik

Aus der statistischen Physik ist ein wichtiger Zusammenhang zwischen Zustandssumme und freier Energie bekannt. Er lautet:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left( \frac{\int dp^N dr^N \exp(-\beta H)}{h^{3N} N!} \right) \quad (1.5)$$

hierbei ist  $k_B$  der Boltzmannfaktor,  $T$  die Temperatur,  $p$  der Impuls,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $N$  die Teilchenzahl und  $H$  der Hamiltonian des Systems.

Sind die Potentiale, wie in der Molekulardynamik üblich, nicht von den Impulsen abhängig, kann man die Integration nach den Impulsen durchführen.

$$F = -k_B T \ln \left( \frac{\int dr^N \exp(-\beta U(r^N))}{\Lambda^{3N} N!} \right) \quad (1.6)$$

wobei  $\Lambda$  die thermische Wellenlänge des idealen Gases darstellt. Dieses Ergebnis stammt aus der kinetischen Gastheorie. Der Wert für  $\Lambda$  kann meist analytisch bestimmt werden.

Die Differenz der freien Energie zweier Systeme ist also:

$$\Delta F = F_1 - F_0 = -k_B T \ln \frac{Z_1}{Z_0} = -k_B T \ln \frac{\int dr^N \exp(-\beta U_1(r^N))}{\int dr^N \exp(-\beta U_0(r^N))} \quad (1.7)$$

$$= \frac{\int dr^N \exp(-\beta \Delta U(r^N)) \exp(-\beta U_0(r^N))}{\int dr^N \exp(-\beta U_0(r^N))} \quad (1.8)$$

wobei  $\Delta U$  die Differenz der potentiellen Energie zwischen System 0 und System 1

## 1.4 Probleme der Bestimmung der freien Energie aus der Zustandssumme

Die Zustandssumme (Formel 1.6.) kann für große Systeme mit komplizierten Wechselwirkungen nicht mehr analytisch oder numerisch berechnet werden.

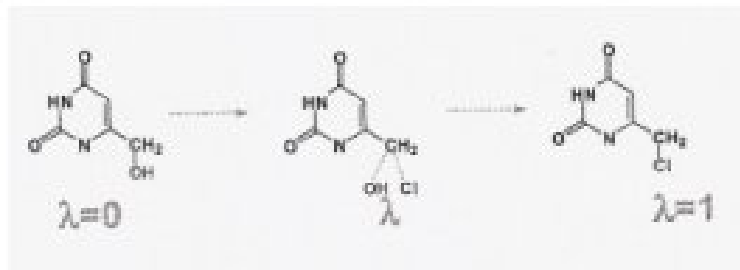
Man muss nun also versuchen, die Zustandssumme bzw. die freie Energie mit Hilfe von Mittelwerten, die man einer Simulation gewinnen kann, zu berechnen.

# Kapitel 2

## Thermodynamische Integration

### 2.1 Idee

Eine Möglichkeit, die Differenz der freien Energien zweier Systeme zu bestimmen, ist die thermodynamische Integration. Hierbei werden zwei Systeme mit einem thermodynamischen Kopplungsparameter verbunden. Die Idee wird in folgendem Schaubild dargestellt.



Eine mögliche Kopplung wäre zum Beispiel:  $U(\lambda) = (1 - \lambda)U_1 + \lambda U_2$ . Wobei  $U_1$  sämtliche Wechselwirkungen des ersten Systems beinhaltet (im Beispiel das Molekül mit OH-Gruppe). Und  $U_2$  die Wechselwirkungen des zweiten Systems (im Beispiel das Molekül mit Chloratom). Bei  $\lambda = 0$  befinden wir uns im linken System. Bei  $\lambda = 1$  im rechten System. Ist  $\lambda$  größer 0 kleiner 1 befindet sich das System in einem (physikalisch nicht realen) Zwischenzustand.

Ein anderes Beispiel für eine Kopplung sind harte Kugeln oder Lenard-Jones-Kugeln bei denen ein elektrisches Dipolmoment zugeschaltet wird.

### 2.2 Mathematische Herleitung

Ausgangspunkt ist die Zustandssumme:

$$F = -k_B T \ln \left( \frac{\int dr^N \exp(-\beta U(r^N))}{\Lambda^{3N} N!} \right) \quad (2.1)$$

Diese Gleichung leitet man nun nach  $\lambda$  ab:

$$\left( \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{N,V,T,\lambda} = - \frac{\partial}{\partial \lambda} k_B T \ln Z(N, V, T, \lambda) \quad (2.2)$$

$$= -k_B T \frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \quad (2.3)$$

$$= \frac{\int dr^N \left( \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(\lambda)]} \quad (2.4)$$

Nun hat man rechts ein Ensemblemittel für ein System mit der potentiellen Energie  $U(\lambda)$ . Diese Größe kann man mit einer Monte-Carlo oder Molekulardynamiksimulation ermittelt werden. Obere Gleichung kann nun nach  $\lambda$  integriert werden, so erhält man die freie Energiedifferenz zwischen beiden Systemen.

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (2.5)$$

## 2.3 Durchführung

Eine Möglichkeit dieses Integral zu lösen ist mit Hilfe von Gauß-Quadratur. Man benötigt also für  $0 < \lambda < 1$  verschiedene Werte die Lösung des Integranden und verrechnet diese Werte mittels Gauß-Quadratur. Zuerst lässt man das System bei eingestellten  $\lambda$  relaxieren und ermittelt dann mit Hilfe von Monte-Carlo-oder Molekulardynamiksimulation den Wert des Integranden.

# Kapitel 3

## Widom Testteilchenmethode

### 3.1 Herleitung

Für viele Probleme ist es interessant das chemische Potential eines Systems zu bestimmen. Eine recht einfache Methode ist die Widom Testteilchenmethode, die hier kurz vorgestellt werden soll.

Ausgangspunkt ist die Gleichung für das chemische Potential:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (3.1)$$

Für genügend große N kann man die Differentiation also Differenz schreiben, also  $\mu = F(N + 1) - F(N)$ .

Nach Gleichung (1.6) für die Zustandssumme ergibt:

$$\mu = -k_B T \ln \left( \frac{Z_{N+1}}{Z_N} \right) \quad (3.2)$$

$$= -k_B T \ln \frac{1}{\Lambda^d \cdot (N + 1)} - k_B T \frac{\int ds^{N+1} \exp[-\beta U(s^{N+1})]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^N)]} \quad (3.3)$$

$U(s^{N+1})$  sind sämtliche Wechselwirkungen der N+1-Teilchen .  $U(s^N)$  sind die Wechselwirkungen der N-Teilchen.

Der vordere Summand auf der rechten Seite ist das chemische Potential des idealen Gases  $\mu_{id}$ . Dieser Term kann in der Regel analytisch berechnet werden. Der hintere Teil ist der interessante Teil. Dieser kann für komplizierte Systeme nicht einfach berechnet werden. Daher wird nun versucht ihn durch eine Simulation zu berechnen.

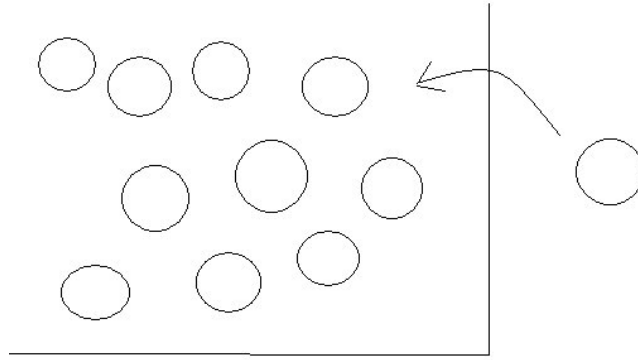
Hierfür schreibt man  $U(s^{N+1})$  um, in die Wechselwirkungen von N-Teilchen und die Wechselwirkung des N+1-ten Teilchen mit den N anderen Teilchen.  $U(s^{N+1}) = \Delta U + U(s^N)$ . Diese Umformung benutzt, ergibt für den hinteren Teil  $\mu_{ex}$ :

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \frac{\int ds^N ds_{N+1} \exp[-\beta \Delta U] \cdot \exp[-\beta U(s^N)]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^N)]} \quad (3.4)$$

Nun hat man rechts wieder ein Ensemblemittel. Dies kann man durch eine Simulation bestimmen.

### 3.2 Vorgehensweise bei der Simulation

Eine Möglichkeit die Größe in Gleichung 3.4 mit Monte-Carlo-Simulation zu ermitteln wird nun beschrieben. Man erstellt eine Box mit N-Teilchen. Dann lässt man ein paar tausend Monte-Carlo-Schritte laufen. Dann setzt man ein N+1tes Teilchen an eine beliebige Stelle der Box und berechnet die potentielle Energie dieses Teilchens mit den anderen Teilchen in der Box. Jetzt wird das Teilchen wieder entfernt und man lässt die Simulation wieder einige Schritte weiterlaufen. Wieder wird dann ein Teilchen an beliebige Stelle eingesetzt.



### 3.3 Probleme

Die Methode eignet sich besonders bei geringen Dichten. Wird die Dichte zu groß liefert die Methode keine zuverlässigen Ergebnisse mehr.

Anhand des oberen Bildes kann man sich dies deutlich machen. Nimmt man an, die dargestellten Kugeln haben ein harte Kugel Potential, erlauben also kein Überlapp, und sind so dicht gepackt, dass keine weitere Kugel in die Box gefüllt werden kann, ohne dass die zusätzliche Kugel mit einer anderen überlappt, liefert die Methode  $\mu_{ex} = 0$ . Das stimmt nicht mit der Realität überein, denn dort gibt es den Effekt des frieren von harten Kugeln.

Bei zu hohen Dichten muss die Methode modifiziert werden, um verlässliche Ergebnisse zu gewinnen. Es gibt zum Beispiel eine verwandte Methode. Dort setzt man das Teilchen in die Box und vergrößert dann seinen Wechselwirkungsradius. Auf diese Weise erhält man auch bei höheren Dichten gute Ergebnisse.



# Kapitel 4

## Overlapping Distribution Methode

### 4.1 Idee

Ausgangspunkt für eine andere Methode, die Overlapping Distribution Methode, sind wieder 2 Systeme mit bekannter Temperatur, Volumen und potentieller Energie. Man startet nun eine Monte-Carlo-Simulation im System 1. Nach jedem Schritt errechnet man die potentielle Energie des Gesamtsystem. Im System 2 führt man jeden Schritt den man in System 1 ausführt ebenfalls durch. Auch in System 2 errechnet man die potentielle Energie.

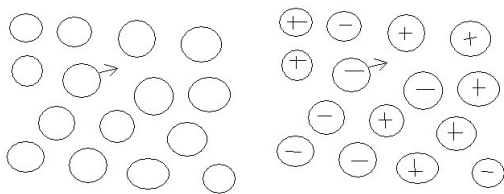


Abbildung 4.1: System 1  
Abbildung 4.2: System 2

Nun kann man ein Histogramm erstellen, wie häufig kommen welche Energieunterschiede zwischen den Systemen zustande. Also:

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_2 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \quad (4.1)$$

Selbes macht man nun für System 1. Man startet eine Monte-Carlo-Simulation in System 2 und führt in System 1 die identischen Schritte durch. Wieder nimmt man die potentiellen Energien der Systeme auf. Wieder kann man ein Histogramm aufstellen:

$$p_2(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_2) \delta(U_2 - U_1 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_2)} \quad (4.2)$$

Nun wird versucht durch beide Histogramme auf die Differenz der freien Energie zu schließen:

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_2 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \quad (4.3)$$

$$= \frac{\int ds^N \exp(-\beta(U_2 + \Delta U)) \delta(U_1 - U_2 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \quad (4.4)$$

$$= \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_2)}{\int ds^N \exp(-\beta U_1)} \exp(-\beta \Delta U) \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_2) \delta(U_1 - U_2 - \Delta U)}{\int ds^N \exp(-\beta U_2)} \quad (4.5)$$

$$p_1(\Delta U) = \exp(\beta \Delta F) \exp(-\beta \Delta U) p_2(\Delta U) \quad (4.6)$$

Im letzten Schritt hat man wieder Gleichung (1.6) für die Zustandssumme benutzt. Und den Quotienten der hinteren Integrale als  $p_2$  identifiziert.

Nun hat man eine Gleichung, in der die einzige Unbekannte  $\Delta F$  ist.

## 4.2 Auswertung und Probleme

Für die Auswertung bietet sich an Gleichung (4.6) zu logarithmieren und etwas umzuschreiben.

$$\ln p_1(\Delta U) + \frac{\beta \Delta U}{2} = \beta \Delta F + \ln p_0(\Delta U) - \frac{\beta \Delta U}{2} \quad (4.7)$$

Nun kann man  $\ln p_1(\Delta U) + \frac{\beta \Delta U}{2}$  und  $\ln p_0(\Delta U) - \frac{\beta \Delta U}{2}$  in ein Schaubild zeichnen. Aus der konstanten Verschiebung zwischen beiden Funktionen kann man auf  $\Delta F$  schließen.

Ein Beispiel für die Durchführung und Auswertung der Overlapping-Distributionmethode wird nun vorgeführt. System 1 ist ein System mit 200 harten Kugeln. System 2 ist identisch, nur dass die Kugeln zur Hälfte positiv und zur anderen Hälfte negativ geladen sind. Es wurden wie oben beschrieben, 2 Histogramme erstellt und in ein Schaubild aufgetragen:

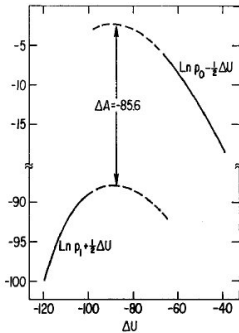


Abbildung 4.3: [1]

Zu sehen sind nun die 2 Histogramme. Durchgezogen sind die Messwerte, die man aus der Simulation gewonnen hat. Diese wurden nun mit Hilfe eines Fit-Programms durch Polynome angenähert, so dass sich beide Funktionen überschneiden und man die konstante Verschiebung ablesen kann. In diesem Fall beträgt die freie Energie Differenz also 85,6 (in reduzierten Einheiten von  $\Delta U$ ). Durch andere Methoden erhält man für die selben Systeme einen Wert von 85,5. In diesem Fall ist die Methode also verlässlich.

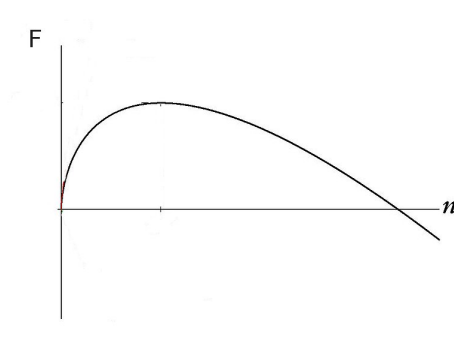
Diese Methode wird weniger verlässlich, wenn die Kurven nicht glatt sind oder die Kurven weit voneinander entfernt sind.

# Kapitel 5

## Umbrella Sampling

### 5.1 Problem

Nun soll ein Problem betrachtet werden, das zum Beispiel bei der Nukleationstheorie auftritt. Hier muss in vielen Fällen eine große Energiebarriere überwunden werden, bevor das neue System energetisch günstiger zum Ausgangszustand ist. Dies soll anhand dieses Schaubilds verdeutlicht werden:



Links befindet sich der Bulk-Zustand, hier fliegen die Gas-oder Flüssigkeitsmoleküle im Kasten frei herum. Finden sich 2 Moleküle, so sorgt die Oberflächenenergie dafür, dass der neue Zustand energetisch nicht so günstig ist. Erst wenn sich genug Moleküle zufällig aufeinander treffen, sorgt der Volumenterm dafür, dass dieser Zustand energetisch günstiger als der Bulkzustand. Bei einer Simulation muss man nun lange Zeit simulieren, bis in einem seltenen Ereignis ein großer Tropfen gebildet wird. Es wird also viel Rechenzeit damit verbraucht, das in diesem Fall uninteressante, Bulksystem zu simulieren.

### 5.2 Idee

Eine Idee, die Simulation effektiver zu machen ist das Umbrella-Sampling. Hierbei wird der Metropolis-Algorithmus modifiziert. Beim Metropolis-Algorithmus entscheidet die Differenz der potentiellen Energien, ob ein Monte-Carlo-Schritt akzeptiert wird. Beim Umbrella-Sampling wird versucht, das Kriterium, ob ein Schritt akzeptiert wird, so zu verändern, dass alle wichtigen Punkte im Phasenraum erreicht werden. Diese Funktion sei nun  $\Pi = \omega \cdot \exp(-\beta U_0)$ .

Nun wird Gleichung 1.8. im Zähler und Nenner mit  $\frac{\omega}{\omega}$  erweitert:

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

Um  $\Delta F$  zu bestimmen braucht man also 2 Monte-Carlo-Simulationen mit der Akzeptanzfunktion  $\Pi$ .

### 5.3 Schwierigkeiten

Die Schwierigkeit besteht nun darin, die Funktion  $\Pi$  beziehungsweise  $\omega$  so zu bestimmen, dass die Simulation alle wichtigen Punkte im Phasenraum erreicht.

Das Problem dabei ist, dass man in vielen Fällen nicht weiss, wo die interessanten Punkte im Phasenraum liegen. Beim Beispiel aus der Nukleationstheorie ist anschaulich klar, dass  $\Pi$  die Form haben muss, dass es dem repulsive Oberflächenterm, der dafür sorgt, dass kleine Tropfen sich wieder auflösen, entgegen wirkt.

Für die Bestimmung der Funktion  $\Pi$  gibt es verschiedene Methoden. Das finden dieser Funktion ist die Schwierigkeit dieser Methode.

# Kapitel 6

## Quellen

[1] Bennett. Efficient Estimation of Free Energy Differences from Monte Carlo Data. Journal of computational physics 22,245-268 (1976)