

Моделирование макроскопических систем

Иван Федягин

ВХК РАН

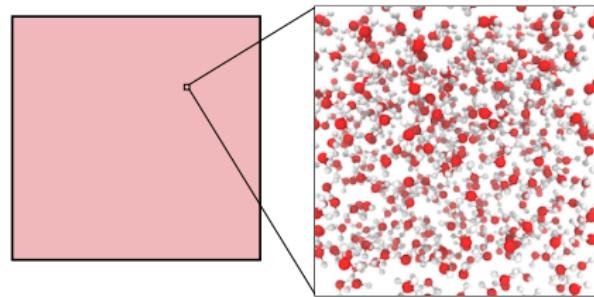
October 17, 2024

Периодические граничные условия

Сколько частиц в реальных экспериментах?

Очень чувствительный метод: флуоресцентная спектроскопия. Существуют приборы для образцов $\approx [1 \text{ мкл}]$. Пусть раствор в H_2O :

- $1 \text{ мкл} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}^3 = 1 \times 10^{21} \text{ Å}^3$ или кубик со стороной $1 \times 10^7 \text{ Å}^3$
(в $\approx 1 \times 10^6$ раз больше типичной ячейки кристалла)
 - $1 \text{ мкл H}_2\text{O}$ весит $\approx 1 \text{ мг}$ и содержит 5.56×10^{-5} моль или 3.44×10^{19} молекул

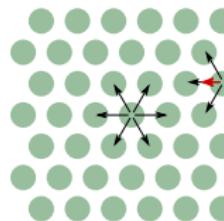


Если образец однородный, тогда взяв достаточный элементарный объём получим правильное среднее свойство

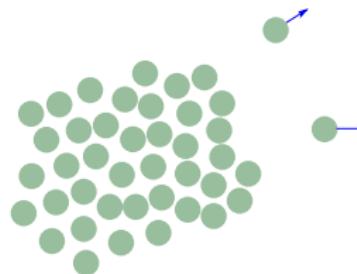
Проблема границ

Почему в большинстве случаев нельзя использовать просто (изолированный) элементарный объём?

- На границе и в объёме действуют разная суммарная сила



- При достаточной кинетической энергии объект может (частично) испаряться



Но: наночастицы и нанокапли

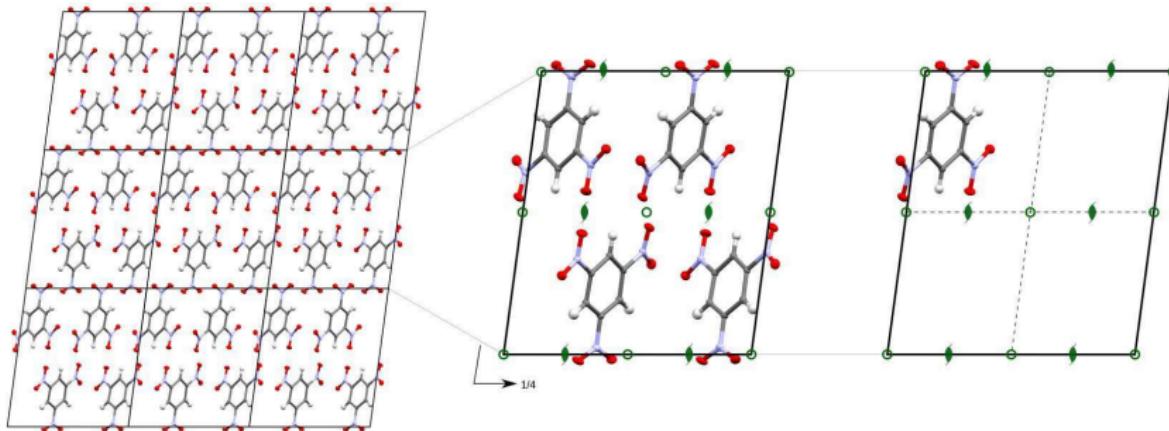
Периодические граничные условия: кристалл

Периодические граничные условия [Periodic boundary conditions, PBC]

задают условия для границ элементарного объёма и позволяют моделировать бесконечный объект.

В молекулярном моделировании условия: элементарный объём с любой стороны окружается собственными образами, т. е. ячейками, в которых положение частиц совпадает с центральной.

Пример физического объекта: идеальный кристалл.



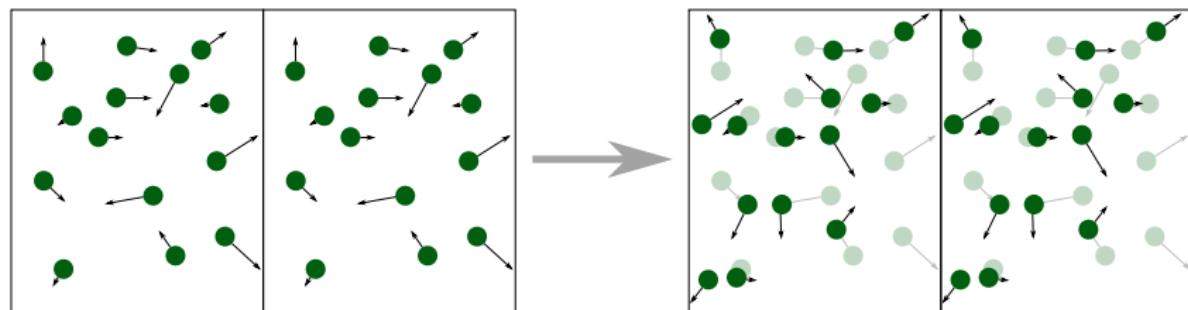
В реальном кристалле: дефекты, колебания, мозаичность, ...

Периодические граничные условия произвольная система

Для произвольных макроскопических систем (жидкостей, газов, поверхностей раздела фаз и т. д.):

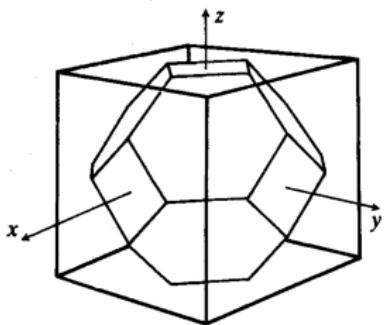
- Кубическая решётка
- Решётка из параллелепипедов

В любом случае для системы с K частица, «улетающая» из ячейки через одну из граней «влетает» в ячейку с другой стороны.

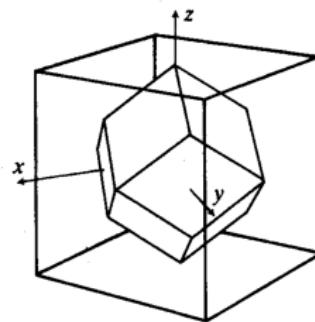


Размер ячейки: баланс между масштабом задачи, вычислительной сложностью и нефизическими корреляциями.

Другие многогранники полностью заполняющие пространство



Усечённый октаэдр



Ромбододекаэдр

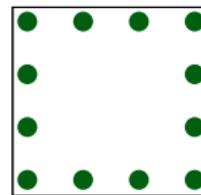
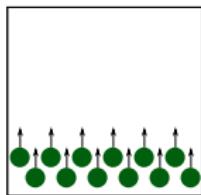
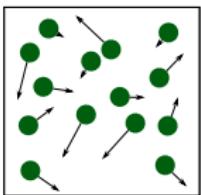
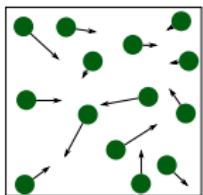
Более изотропны (лучше для жидкостей), расстояния между повторяющимися образами больше, чем для куба. Но — сложнее программировать!

Фазовое пространство, термодинамические свойства и статсумма

Фазовое пространство, термодинамические свойства и статсумма

Статсумма и фазовое пространство

Состояние системы описывается точкой в фазовом пространстве $\Gamma = \{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$,
где $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ и $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ — векторы координат и импульсов *всех частиц*.



Статистические ансамбли и термодинамические системы

- **микроканонический ансамбль (NVE)** — изолированная система: постоянное число частиц, нет обмена энергией
- **канонический ансамбль (NVT)** — закрытая система в термическом равновесии со средой
- **большой канонический ансамбль (μVT)** — открытая система: может обмениваться тепловой энергией и веществом
- **изотермо-изобарический ансамбль (NPT)** — закрытая система при постоянном давлении

Любое физическое свойство в классическом приближении может быть вычислено как

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p}} \quad (1)$$

где

$$\beta = \frac{1}{k_b T}$$

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \mathcal{K}(\mathbf{p})$$

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2 \right)$$

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = V_b + V_a + V_t + (V_{it}) + V_e + V_{vdw} + \dots$$

Важная величина, связывающая микросостояния с термодинамическими величинами — Z статистическая сумма (для N идентичных частиц):

$$Z = Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (2)$$

- Вероятность реализации микросостояния с энергией E определяется выражением

$$P_E = \frac{1}{Z_{NVT}} e^{-\beta E}$$

- Свободная энергия Гельмгольца NVT :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (3)$$

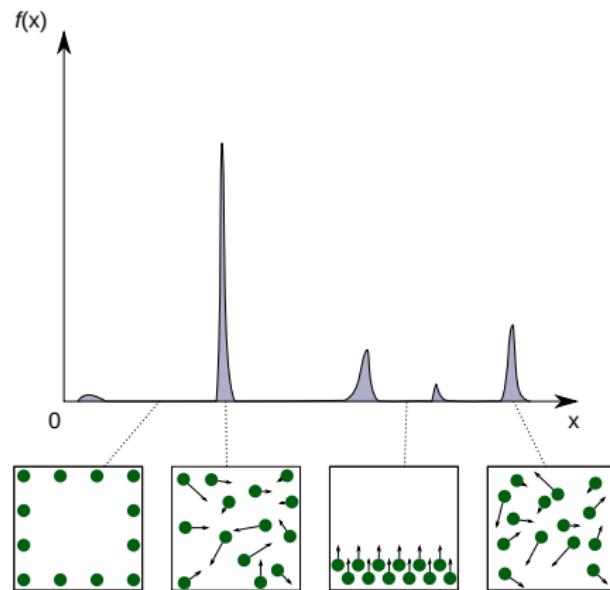
Для других ансамблей также можно записать

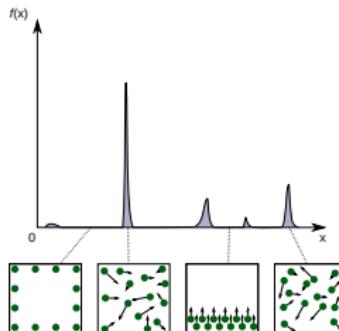
$$Z_{NVE} = X \int e^{-\beta \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E)} d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

и тогда

$$S = k_B \ln Z_{NVE}$$

и т. д.





● Молекулярная динамика

Использование законов (классической) механики для описания эволюции системы во времени. Частицы движутся, сталкиваются, ускоряются и замедляются. Вклад точки $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ в интеграл определяется «физическостью» движения частиц.

- ++ Моделирование динамических свойств, простота понимания, универсальность реализации.
- Постоянное число частиц, «медленная сходимость».

● Монте-Карло

Новая точка $\Gamma(\mathbf{r})$ выбирается случайным образом. Учитывать или нет $\Gamma(\mathbf{r})$ при вычислении интеграла определяется соотношением энергий новой и старой конфигурации.

- ++ Очень большая гибкость, возможность работы с переменным числом частиц, «более быстрая сходимость».
- Отсутствие универсальности, проблема с динамическими свойствами.

Молекулярная динамика

Среднее по ансамблю \approx среднему по времени

Как и в реальном мире частицы движутся, сталкиваются, ускоряются и замедляются . . .

Точки в фазовом пространстве зависят от времени:

$$\Gamma = \Gamma(t) = \Gamma(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$$

Эргодическая гипотеза состоит в том, что

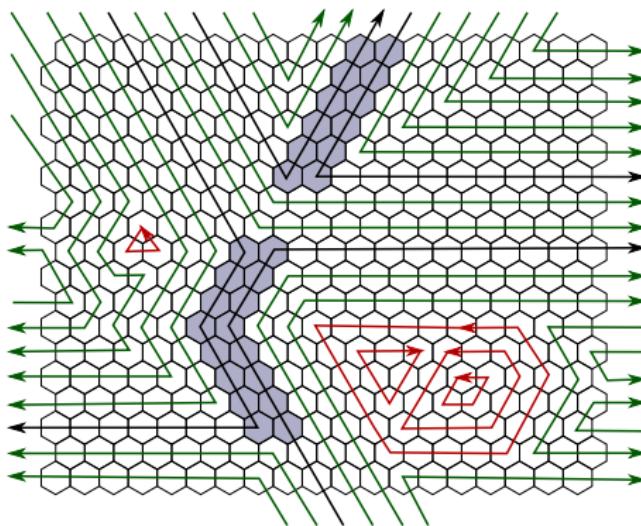
$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{\int A(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{time} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\Gamma(t)) dt$$

При равной вероятности состояний система будет проводить в этих состояниях одинаковое время, и усреднение по состояниям можно заменить усреднением по времени.

Если за бесконечное время система пройдёт все точки фазового пространства, она является эргодичной.

Но этом вклад в интеграл по времени будут давать только значимые точки Γ , т. к. мы моделируем реальную эволюцию системы во времени.

Движение по траекториям фазового пространства



Движения по траекториям Γ , шестиугольники — точки фазового пространства $\Gamma(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$. Зелёным обозначены обычные траектории, красным — циклические траектории, чёрным — траектории, проходящие вблизи барьера.
Adapted from M. Allen and D. Tildesley "Computer Simulation of Liquids", Oxford University Press, 1989

Уравнения движения

Пользуемся законами Ньютона!

С одной стороны, для каждой частицы

$$F(t) = ma(t) = m \frac{dv(t)}{dt} = m \frac{d^2r(t)}{dt^2}$$

с другой,

$$F = -\frac{dV(r)}{dr}$$

$$m \frac{d^2r(t)}{dt^2} = -\frac{dV(r)}{dr}$$

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i$$

(4)

Интегрирование по времени

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\Gamma(t)) dt \approx \frac{1}{N\Delta t} \sum_{n=0}^N A(\Gamma(t + n\Delta t)) \Delta t = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N A(\Gamma(t + n\Delta t))$$

Задача: по значениям $r(t)$ и $v(t)$ найти $r(t + \Delta t)$ и $v(t + \Delta t)$

Можно просто разложить в ряд:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \dots$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2m}f(t)\Delta t^2 + \dots$$

Если оборвать выражение после квадратичного члена, то получается простейший алгоритм интегрирования Эйлера — плохой алгоритм (нефизичный: необратимый во времени и др.), и очень быстро накапливающий численные ошибки.

Интегрирование уравнений движения: VERLET

Алгоритм VERLET [фр. Loip Verlet]: снова раскладываем в ряд:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

и аналогично, но с минусом

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

Складывая два разложения

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

или поскольку

$$m \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = -\frac{dV(r)}{dr} \equiv F(t) \Rightarrow \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = \frac{F(t)}{m}$$

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{1}{2} \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 \quad (5)$$

В выражении () напрямую не используются скорости! Если они нужны, то вместо сложения можно вычесть разложение выше, и тогда

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

Интегрирование уравнений движения: LEAPFROG

Алгоритм LEAPFROG [англ. чехарда]:

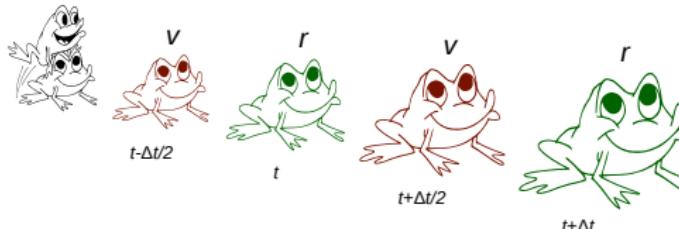
$$v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (6)$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{f(t)}{m}$$

Необходимо запоминать значения с двух предыдущих шагов ($t - \Delta t$ и $t - \frac{\Delta t}{2}$). При этом значения r и v рассчитываются в разные моменты времени и как бы «перепрыгивают» друг друга:



Этапы расчёта методом молекулярной динамики (1)

Элементарная ячейка и число частиц: чем больше, тем лучше:

- меньше корреляций;
- больше возможности для усреднения;
- вычислительная сложность шага для ММ $O(N \log(N))$ или $O(N^2)$; для квантовой химии не меньше $O(N^3)$; от числа шагов — линейная.

Метод описания системы:

- классическая ММ;
- квантовая химия (HF, DFT): Борн-Оппенгеймер или Кар-Паринелло;
- смешанный метод (QM/MM).

Метод и параметры расчёта:

- ансамбль, требуемые термодинамические параметры (T, P, E, \dots);
- алгоритм интегрирования (VERLET, LEAPFROG и т. д.);
- терmostат (Nose-Hoover, Berendsen и т. д.);
- временной шаг: — порядка $1\text{фс} = 1 \times 10^{-15}$ с. Задаётся не меньше времени элементарного процесса: для инертных газов 10фс — ОК, при прямом учёте связей X-H 1фс — много (из-за высокой частоты их колебаний).
- Число шагов — достаточное для обеспечения достаточного усреднения по времени, чтобы общее время было не меньше чем характеристическое время процесса.



Этапы расчёта методом молекулярной динамики (2)

Начальные координаты:

- для молекул «нормальная» геометрия;
- расположение молекул — не обязательно, но желательно избегать слишком коротких контактов.

Оптимизация геометрии:

- Цель — свести все силы на атомах в 0, т. е. получается система в (локальном) минимуме при 0 К.

Начальные скорости:

- В зависимости от кинетической энергии/температуры на каждую степень свободы вычисляется как:

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_\alpha^2 \right\rangle = k_b t$$

- Для больших температур, возможно, нагрев в несколько этапов с уравновешиванием на каждом этапе.

Уравновешивание системы [equilibration]:

- До прекращения сильных изменений энергии/температуры из-за плохого начального приближения и произвольно присвоенных скоростей.

Основной расчёт:

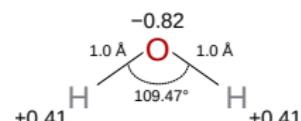
- Требуемое число шагов с сохранением траектории для последующего анализа.



Демонстрация работы молекулярной динамики

Жидкая вода

- Силовое поле SPC (трёхточечное, с параметрами близкими к TIP3P)
- $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$
- Кубическая ячейка с параметром $\approx 20 \text{ \AA}$:
 19.9807 \AA для плотности воды $0.99757 \text{ г см}^{-3}$
- 266 молекул H_2O
- NVT ансамбль с термостатом Нозе-Хувера
- 200000 шагов по $0.001 \text{ пс} = 1 \text{ фс} \Rightarrow$ всего 0.2 нс
- Алгоритм интегрирования LEAPFROG



Метод Монте-Карло

Основа метода Монте-Карло: численное интегрирование

Пусть нам нужно вычислить интеграл

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

При численном интегрировании с разбиением области интегрирования на N интервалов длиной $(b - a)/N$ (метод прямоугольников, трапеций и т. д.)

$$I = \frac{b - a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$
 (7)

Основа метода Монте-Карло: численное интегрирование

Тот же интеграл можно переписать через среднее значение $\langle f(x) \rangle$ на интервале $[a, b]$

$$I = \int_a^b f(x) dx = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (8)$$

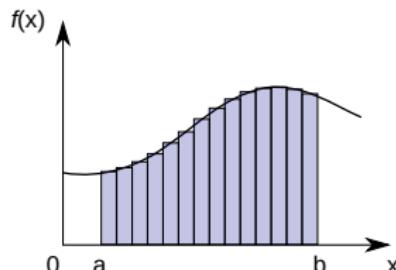
Пусть x_k — случайно выбранные точки из равномерного распределения в диапазоне $[a, b]$, тогда

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f(x_k)$$

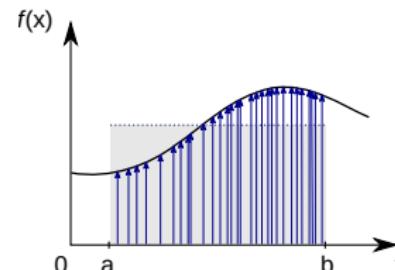
С учётом формулы (8) получаем в точности выражение (7):

$$I = \frac{b - a}{N} \sum_{k=0}^N f(x_k)$$

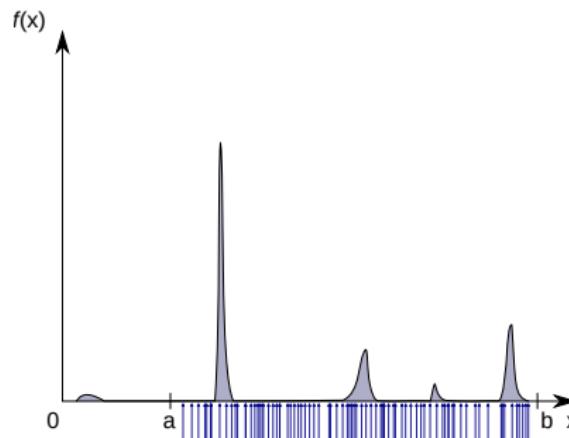
Различные подходы к интегрированию функций



Метод прямоугольников



Случайная выборка



Случайная выборка для «плохой» функции

Пусть $w(x)$ — есть некоторая плотность вероятности $0 < w(x) \leq 1$, и

$$\int_a^b w(x) dx = 1$$

то

$$I = \int_a^b f(x) dx = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{w(x)} \right] w(x) dx \quad (9)$$

Если выбирать случайные значения в соответствии с распределением $w(x)$, то

$$I \approx \left\langle \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \right\rangle_{trials} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \quad (10)$$

Для равномерного распределения $w(x) = 1/(b - a) = \text{const}$, и снова получается

$$I = \frac{b - a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

Не интересно! Нужно, чтобы $w(x)$ как можно больше походила на нашу функцию,

т. е. $f(x)/w(x) \approx \text{const}$

И для молекулярных ансамблей у нас есть такая функция!

Вспомним выражение для определения средней величины, которая сейчас будет зависеть только от координат атомов.

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}{\int e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}} \quad (11)$$

Вспомним, что статсумма Z определяет вероятности нахождения системы в точке \mathbf{r} , или в классическом приближении на элементарный объём плотность вероятности:

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})}}{\int e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{r})}}{Z}$$

Поэтому выражение (11) можно переписать как

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

Правда пока вычисление $\langle A \rangle$ это никак не упрощает, т. к. для вычисления $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ нужно считать интеграл для статсуммы.

Объединяя выражения (10) и (11):

$$I \approx \left\langle \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \right\rangle_{trials} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{w(x_i)} \quad \langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Получаем:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{A(\mathbf{r}_i) \mathcal{N}(\mathbf{r}_i)}{w(\mathbf{r}_i)} \quad (13)$$

Заметим, что в (3) как $w(\mathbf{r})$, так и $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ — плотности вероятности. Также помним, что (13) выполняется, только когда точки берутся в соответствии с $w(\mathbf{r})$.

Но что, если выбрать $w(\mathbf{r}) = \mathcal{N}(\mathbf{r})$? Тогда всё совсем просто:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(\mathbf{r}_i) \quad (14)$$

Но как выбирать точки из $\mathcal{N}(\mathbf{r})$? Ведь оно вычисляется через статсумму . . .

Но что если нам нужно знать не абсолютную, а относительную вероятность для двух точек r_1 и r_2 ? Тогда мы, по сути, избавляемся от Z :

$$\frac{\mathcal{N}(r_2)}{\mathcal{N}(r_1)} = e^{-\beta(\mathcal{V}(r_2) - \mathcal{V}(r_1))} \quad (15)$$

Выражение (15) будет выполняться, если вероятность нахождения системы в состоянии r будет пропорционально $\mathcal{N}(r)$, или фактору Больцмана с любым каким коэффициентом (не обязательно $1/Z$).

Для практических целей нам нужно научиться таким образом выбирать вероятность перехода из точки r_1 в r_2 , $\pi(r_1 \rightarrow r_2)$, чтобы выражение (15) выполнялось.

Фактически, зная предыдущую конфигурацию r_1 мы либо должны сгенерировать новую конфигурацию r_2 — (например, сместив атом) и принять или отвергнуть её с определённой вероятностью.

Если мы сгенерируем M различных конфигураций системы из Γ (причём намного большим, чем точек в Γ), то необходимо, чтобы $m(\mathbf{r})$ — число конфигураций вблизи \mathbf{r} было пропорционально $\mathcal{N}(\mathbf{r})$.

Более того, если система в равновесии, то равновесия среднее число шагов \mathbf{r}_1 в \mathbf{r}_2 не должен нарушать равновесия, т. е. среднее число переходов из точки \mathbf{r}_1 должно быть равно среднему числу переходов из остальных точек в \mathbf{r}_1 , или даже более строго: среднее число переходов из \mathbf{r}_1 в \mathbf{r}_2 должно компенсироваться таким же числом переходов из \mathbf{r}_2 в \mathbf{r}_1

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)\pi(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_2)\pi(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$$

В строгом выводе рассматриваются две величины: вероятность того, что шаг будет сделан $\alpha(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$, и вероятность того, что он будет принят $\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$; тогда

$$\pi(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1) = \alpha(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) \times \text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)$$

В чаще всего используем симметричном варианте $\alpha(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \alpha(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$, поэтому

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \mathcal{N}(\mathbf{r}_2)\text{acc}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)$$

И окончательно

$$\frac{\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)}{\text{acc}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)} = e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))} \quad (16)$$

$$\frac{\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2)}{\text{acc}(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1)} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)} = e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))} \quad (16)$$

Этому соотношению отвечает много схем, самая известная носит **фамилию** (!) Метрополиса.

$\text{acc}(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}_2)}{\mathcal{N}(\mathbf{r}_1)},$ $= 1,$	если $\mathcal{N}(\mathbf{r}_2) < \mathcal{N}(\mathbf{r}_1)$ если $\mathcal{N}(\mathbf{r}_2) \geq \mathcal{N}(\mathbf{r}_1)$
--	---

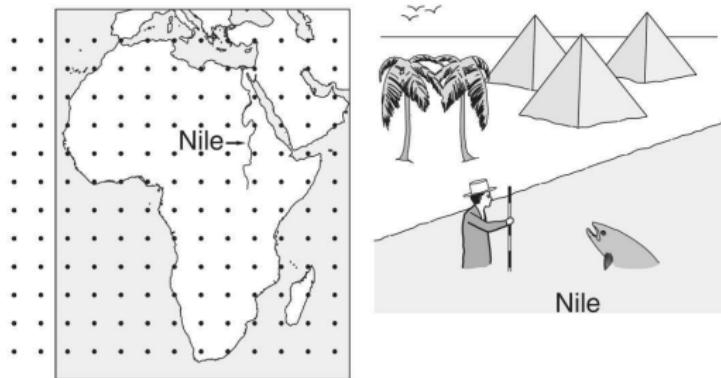
(17)

Шаг будет безусловно принят, если $\mathcal{N}(\mathbf{r}_2) \geq \mathcal{N}(\mathbf{r}_1)$, что то же самое что $\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) \leq \mathcal{V}(\mathbf{r}_1)$.

Если энергия новой конфигурации выше, то вероятность принятия шага определяется фактором Больцмана $e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))}$ из (16).

Очевидно, что в методе Метрополиса $0 < e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))} \leq 1$.

На практике генерируется случайное число Y из (псевдо)равномерного распределения в диапазоне $[0, 1]$ и шаг принимается, если $Y < e^{-\beta(\mathcal{V}(\mathbf{r}_2) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_1))}$.



Измерение глубины Нила обычным интегрированием и методом Монте-Карло

From D. Frenkel and B. Smit "Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications", Academic Press, 2002

Необходимое число шагов:

- обычно намного выше, чем в молекулярной динамике для достижения сходимости;
- иногда несколько независимых моделирований с разных начальных конфигураций

Но требует намного меньше расчётов! И хорошо параллелизится.

Случайный шаг: случайное смещение одного или нескольких атомов, поворот молекулы или жёсткой группы и т. д.

- например $x_2 = x_1 - 0.5 * (\text{RAND})(0, 1) * \delta_{\max}$
- слишком большое смещение — слишком мало принятых шагов \Rightarrow медленная сходимость
- слишком малое смещение — слишком много принятых шагов \Rightarrow медленная сходимость
- хорошо, чтобы $\approx 50\%$ было принято, но это не точно.
- лучше всё-же смещать один атом/группу

Расчёт энергии:

- При смещении одного атома/группы приходится перерассчитывать только связанные с ними части энергии

