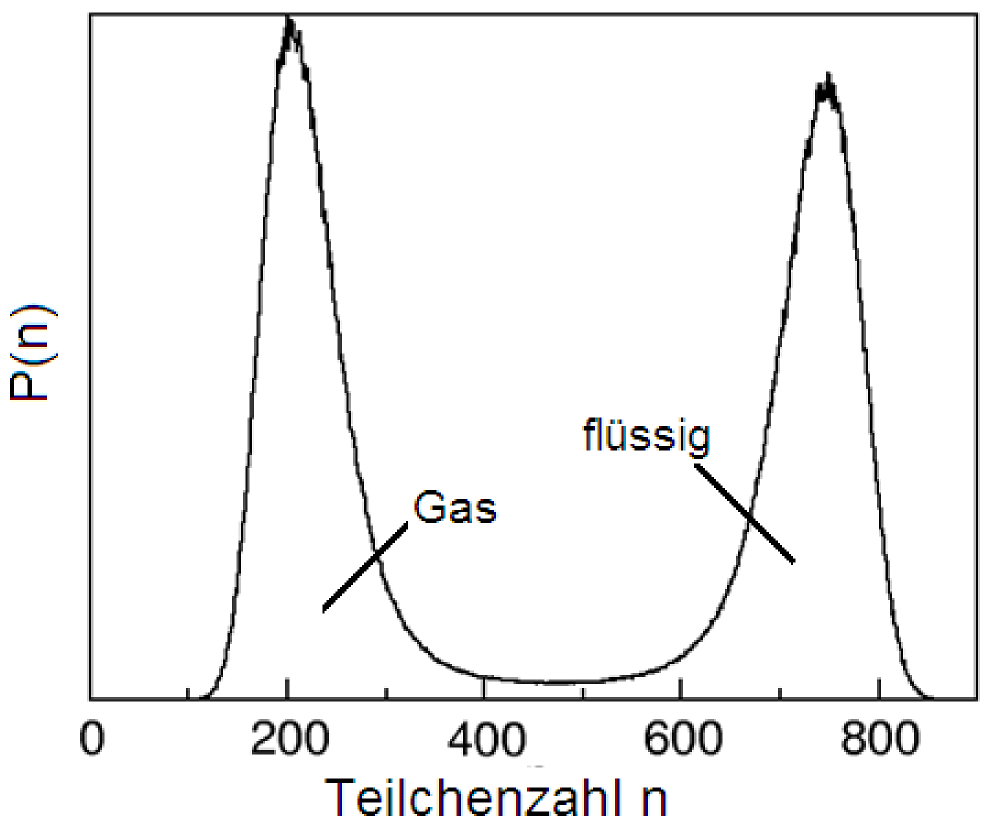
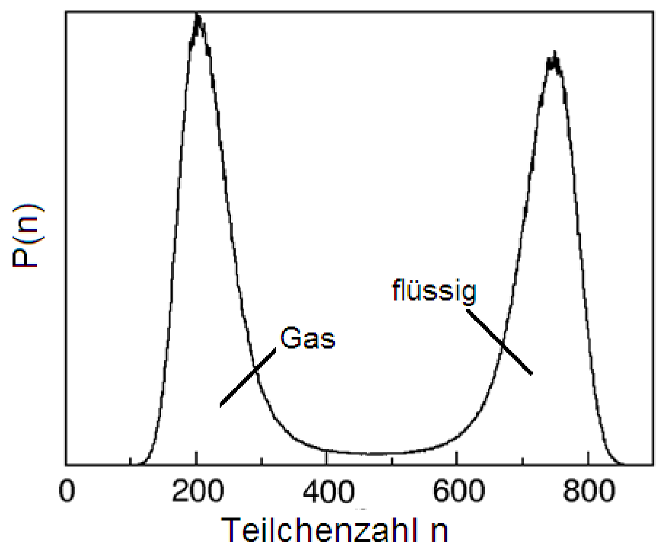
Umbrella-Sampling im NPT-Ensemble

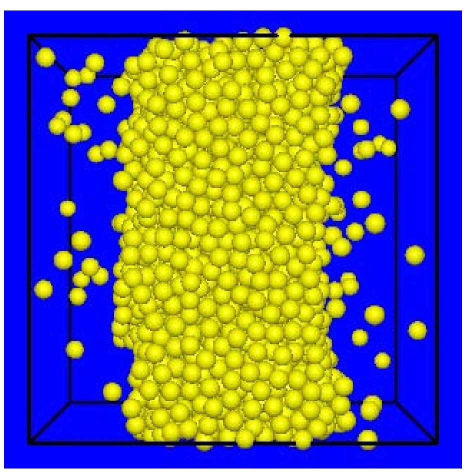
µVT-Ensemble

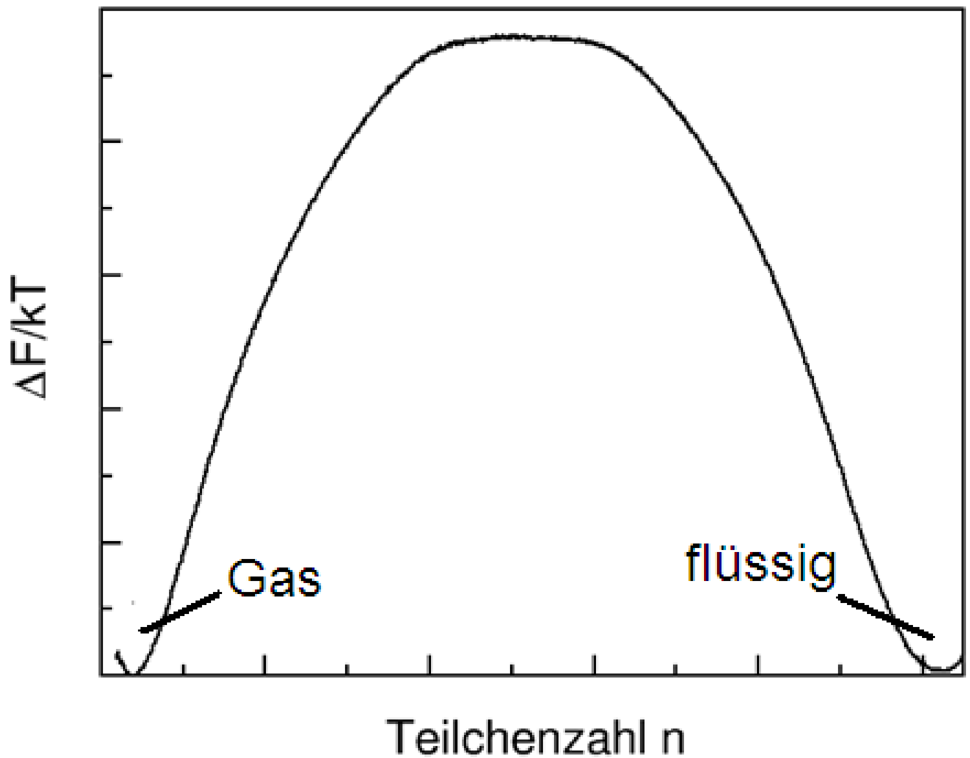


-Teilchenzahl n wird variiert
- Akzeptanz des neuen Zustand mit p=exp(-βΔE), wobei Energie-Differenz aus der LJ-WW der Teilchen kommt
- zwischendurch: lokale Verrückungen

Barrieren in der freien Energie







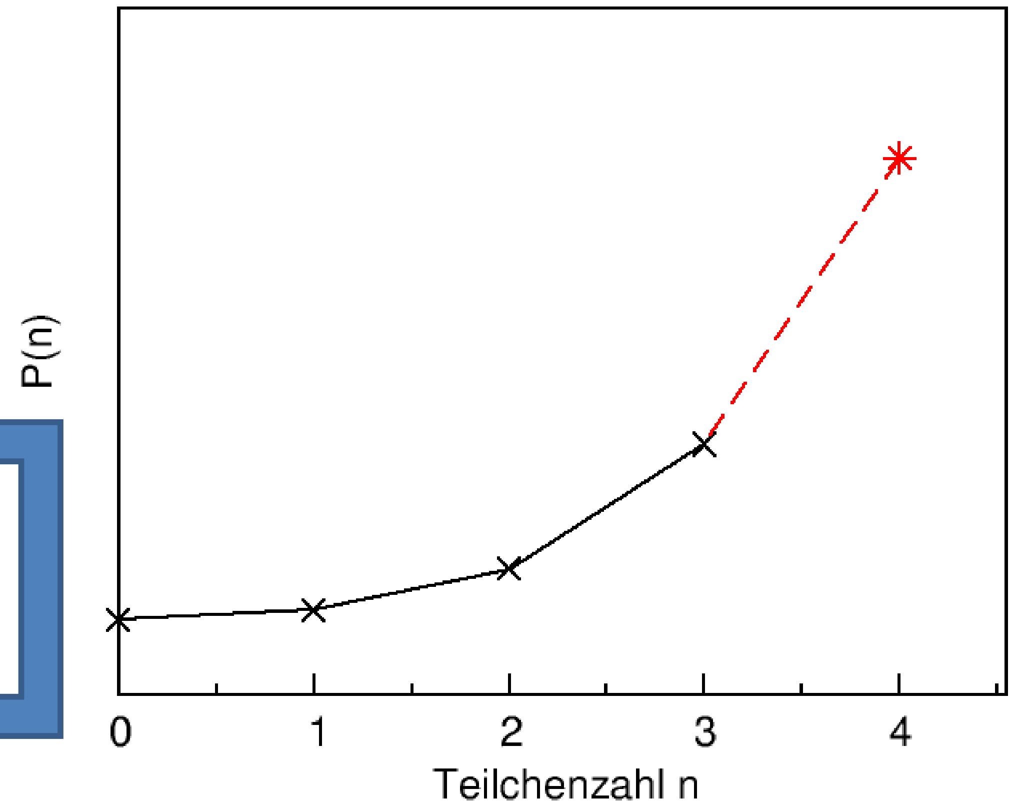
$$F = -kT \ln(Z_{can})$$
$$= \mathbf{-kT\ lnP(n)} + \text{const}$$

Umbrella Sampling

Idee: simuliere jeweils eine Box, die nur n oder n+1 Teilchen enthalten darf und berechne P(n+1)/P(n).

Dann gilt:

$$\frac{P(n)}{P(0)} = \frac{P(1)}{P(0)} \frac{P(2)}{P(1)} \cdots \frac{P(n)}{P(n-1)}$$

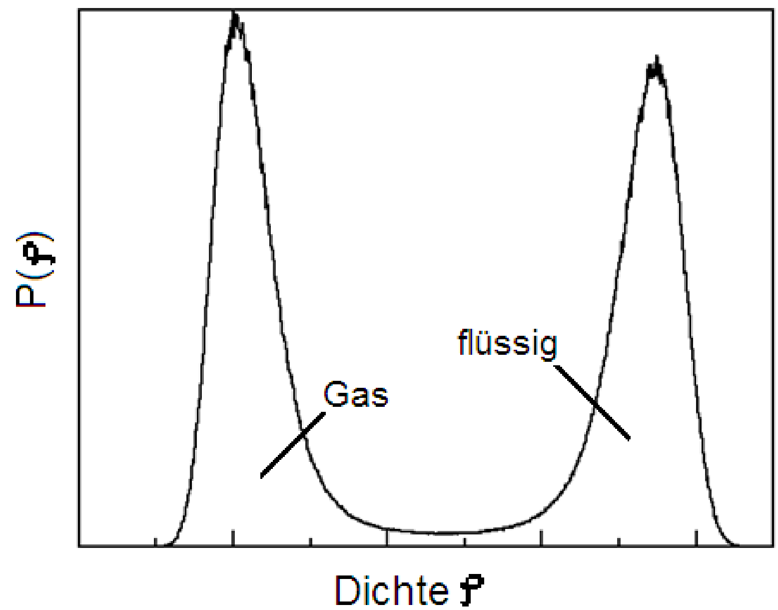


Funktioniert überall.

Bei Bedarf: Erzeugung einer Gewichtsfunktion aus schon simulierten Fenstern

NPT-Simulation

- <u>Problem:</u> dichte Systeme / lange Ketten: Einsetzen von neuen Teilchen schwierig
- <u>Idee:</u> Dichtefluktuationen durch Volumenänderung statt durch Teilchenzahl-Änderung
- auch hier: freie Energie Barrieren -> Umbrella Sampling



NPT-Simulation

- <u>Algorithmus</u> ähnlich µVT-Simulation:
- abwechselnd Versuche, das Volumen zu ändern, und lokale Verrückungen
- Lokale Verrückungen hier wichtig, da Vol.-Schritt im Gegensatz zum Teilchen-Einsetzen die Positionen nicht ändert
- Lokale Verrückungen zeitaufwändig -> MD-Schritte

NPT: Annahmekriterium

$$Z_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int_0^L \dots \int_0^L dr^N e^{-\beta E(r_i)}$$

$$= \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 ds^N e^{-\beta E(s_i)}$$

$$mit \quad r_i = s_i \cdot L$$

$$P(V_i, s_i) = \frac{1}{Z_{NPT}} \cdot V_i^N e^{-\beta PV_i} e^{-\beta E(s_i)}$$

$$= \frac{1}{Z_{NPT}} \cdot e^{-\beta PV_i - \beta E(s_i) + N \cdot \ln(V_i)}$$

NPT: Annahmekriterium

Detailed Balance: $P_i W_{ij} = P_j W_{ji}$

$$P(V_i, s_i) = \frac{1}{Z_{NPT}} \cdot V_i^N e^{-\beta P V_i} e^{-\beta E(s_i)}$$

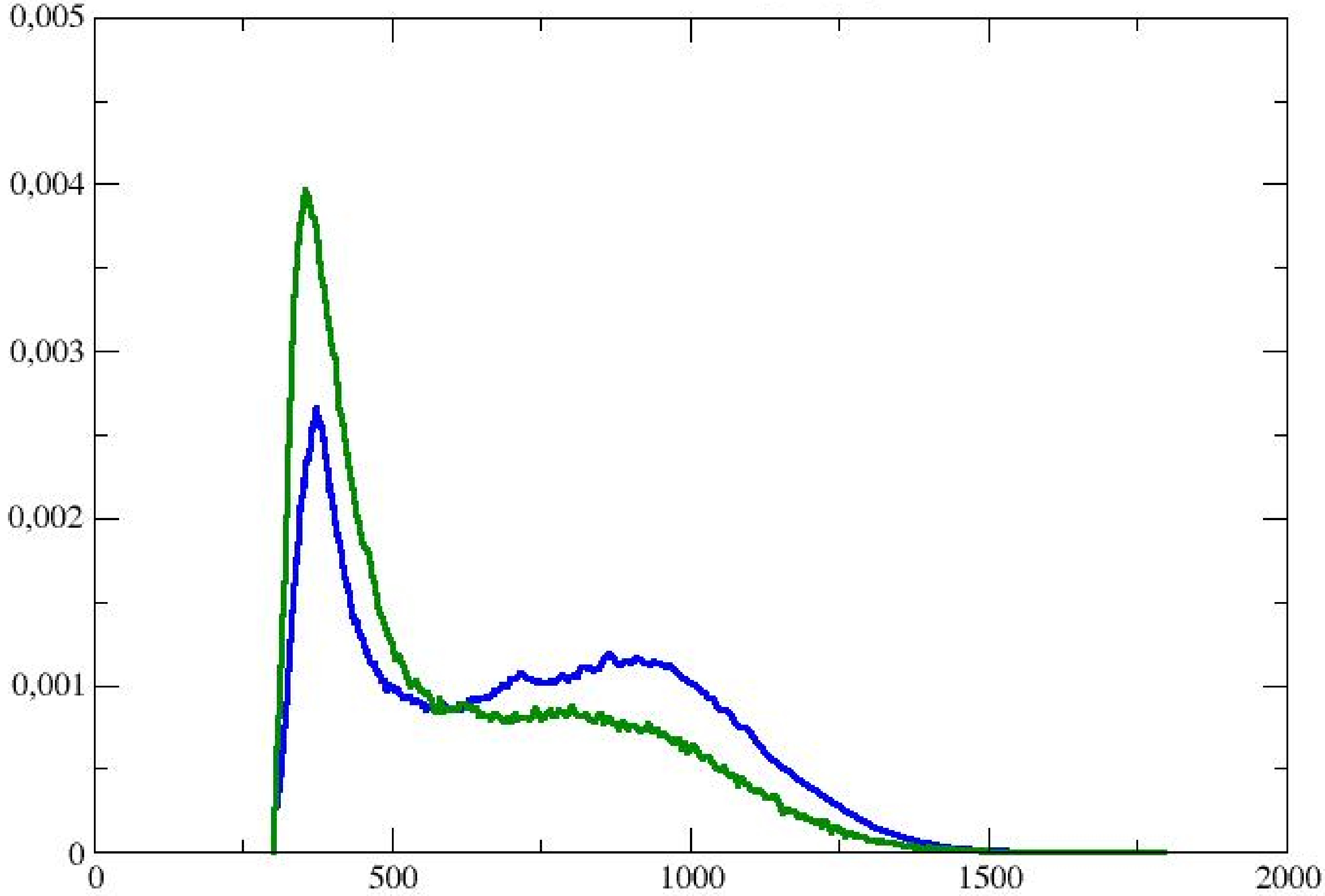
$$= \frac{1}{Z_{NPT}} \cdot e^{-\beta P V_i - \beta E(s_i) + N \cdot \ln(V_i)}$$

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_j}{P_i} = e^{-\beta P(V_j - V_i) - \beta \Delta E + N \cdot \ln(\frac{V_j}{V_i})}$$

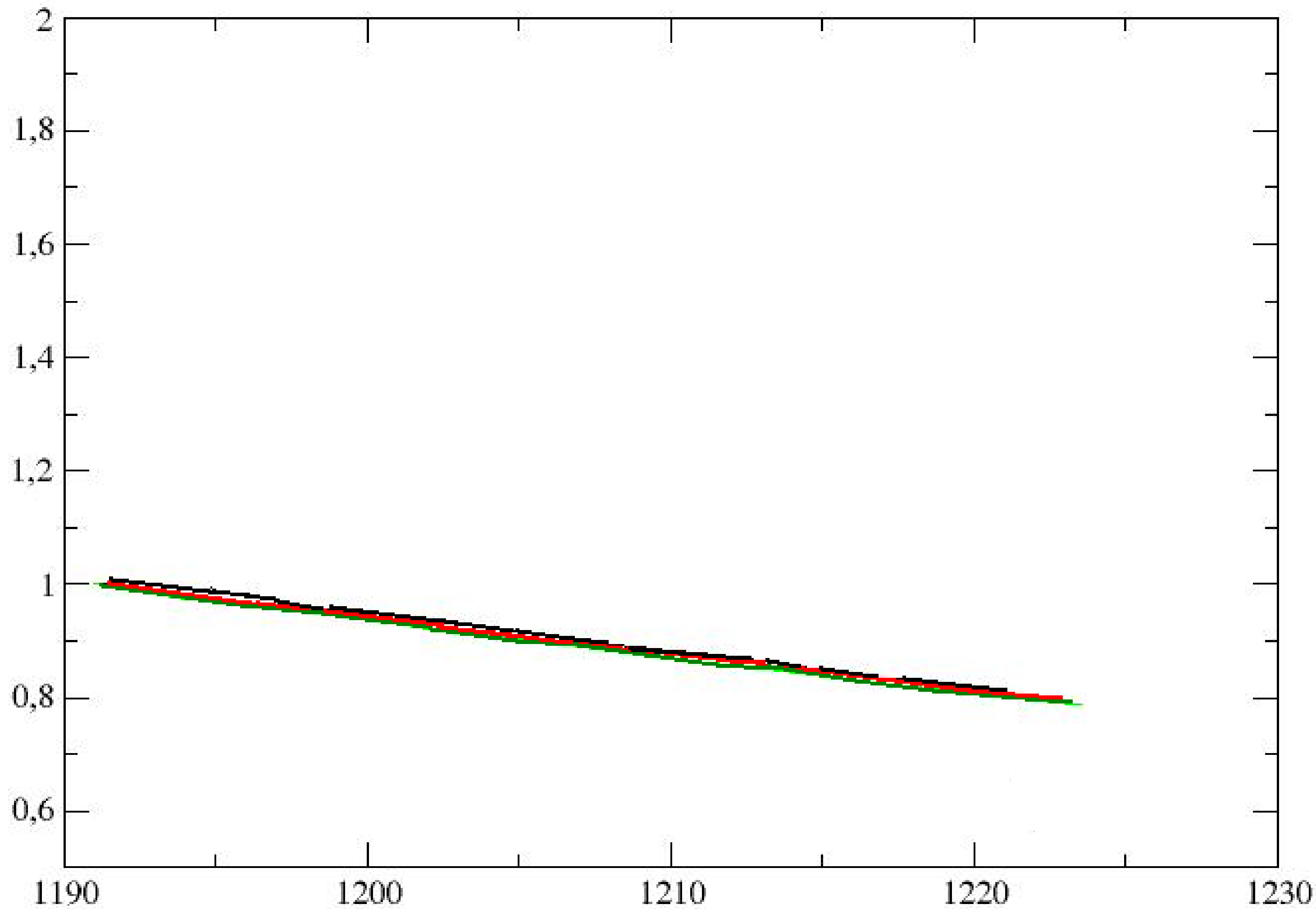
=> Annahme mit : p = min (1, $e^{-\beta P(V_j - V_i) - \beta \Delta E + N \cdot \ln(\frac{V_j}{V_i})}$)

Ergebnisse
am kritischen Punkt

T=0.999, p=0.088, gruen: ohne Umbrella, blau: mit Umbrella



Ergebnisse
Vergleich von wenigen Schritten



Ergebnisse

weiter entfernt vom krit. Pkt

T=1.5, P=1.0; schwarz: ohne Umbrella, rot: mit Umbrella