Moderní počítačová fyzika I (NEVF160)

Modelování systémů mnoha částic

Štěpán Roučka

MFF UK

ZS 2022

Modelování systémů mnoha částic

Osnova kurzu

- Přehled problematiky
- Metoda Monte-Carlo – Rovovážné modely, Markovovské řetězce, kinetické Monte-Carlo
- Metoda molekulární dynamiky – Integrace pohybových rovnic
- Efektivní výpočet sílové interakce – Stromové algoritmy, Particle-in-cell, řešiče Poissonovy rovnice
- Spojité modelování – stručný přehled základních rovnic, podmínky použitelnosti
- Spojitě-částicové hybridní modely – kvalitativní přehled
- Optimalizace programů – profiling, vektorizace, paralelizace, GPU

[wikimedia: Andromeda galaxy]

Molekulární dynamika (MD) vs Monte-Carlo (MC)

Molekulární dynamika

- Vývoj systému dle pohybových rovnic
- Termální interakce s okolím komplikovaná
- Příliš rozdílné časové škály komplikované - např vzácný proces na pozadí rychlých kmitů krystalové mřížky
- Výpočet sil náročný

Monte-Carlo

- Generuje náhodné konfigurace systému a počítá jejich pravděpodobnost realizace
- Ideální pro výpočet středních termálních hodnot
- Umožňuje studium "pomalých" procesů
- Lze studovat i dynamiku

Modelové systémy

Klasický spojitý systém

- N částic popsaných spojitými souřadnicemi (např. $\boldsymbol{r}^N$, $\boldsymbol{p}^N$) ve fázovém prostoru
- Potenciální energie typicky daná párovými interakcemi

$$U = \sum_{i<j} u^{(2)}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)$$

- Ale pracujeme i s vícečásticovými interakcemi (např. indukovaný dipólový moment molekul) a anizotropními potenciály (např molekul nebo planet...)
- Například gravitační/coulombická interakce, potenciál tuhých koulí, nebo Lennard-Jonesův potenciál

$$U_{\mathrm{LJ}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$

Klasický spojitý systém - příklady

Hvězdokupa

- Izolovaný systém – mikrokanonický soubor, NVE
- Vysoce nerovnovážný (separované hvězdy díky kinetické energii)
- Vhodný popis molekulární dynamikou

Molekula/cluster ve vakuu

- Izolovaný systém – mikrokanonický soubor, NVE
- Rovnovážný – všechny konfigurace s energií E mají stejnou pravděpodobnost

$$\pi(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N) = \text{const.} \times \delta(H(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N) - E)$$

- Opět vhodnější MD - v MC je problém zachovat energii

Klasický spojitý systém - příklady

Molekula v tekutině/plynu

- Výměna energie s okolím – termalizace – kanonický (Gibbsův) soubor, NVT
- Rovnovážný - hustota π daná Boltzmannovým rozdělením

$$\pi(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N) = \frac{\exp(-\beta H(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N))}{Z(\beta)}$$

  všechny konfigurace s energií E mají stejnou pravděpodobnost
- Lze aplikovat molekulární dynamiku i Monte-Carlo
- V MD nutný termostat

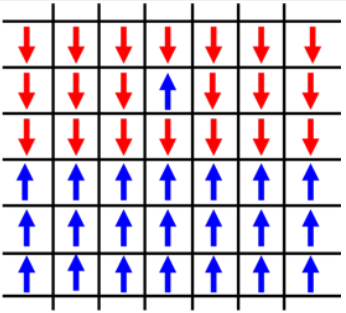
Molekuly v tekutině, chemické procesy

- Výměna energie a částics okolím – grandkanonický (Gibbsův) soubor, μVT
- Rovnovážný - hustota π opět daná Boltzmannovým rozdělením
- Lze aplikovat molekulární dynamiku i Monte-Carlo

Modelové systémy

Klasický mřížkový model

- n částic popsaných diskrétními souřadnicemi
- Například Isingův model feromagnetika - viz později
- Kinetika tenkých vrstev - také později
- Mřížkové modely plynů, atd...



Modelové systémy

Optimalizační úlohy

- nefyzikální aplikace
- Obchodní cestující, návrh procesorů, internetové vyhledávání, atd...

MC modely - problém vzorkování

- Obvykle nás zajímají termální střední hodnoty - užijeme MC integraci.
- Naprostá většina náhodně vytvořených konfigurací je extrémně nepravděpodobných
- Je nutné preferenčně vzorkovat "zajímavě oblasti" - důležitostní vzorkování

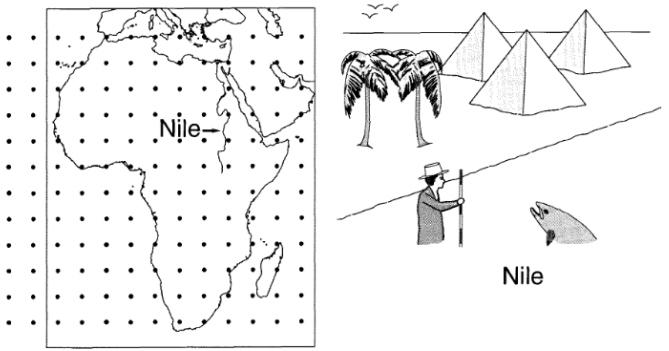


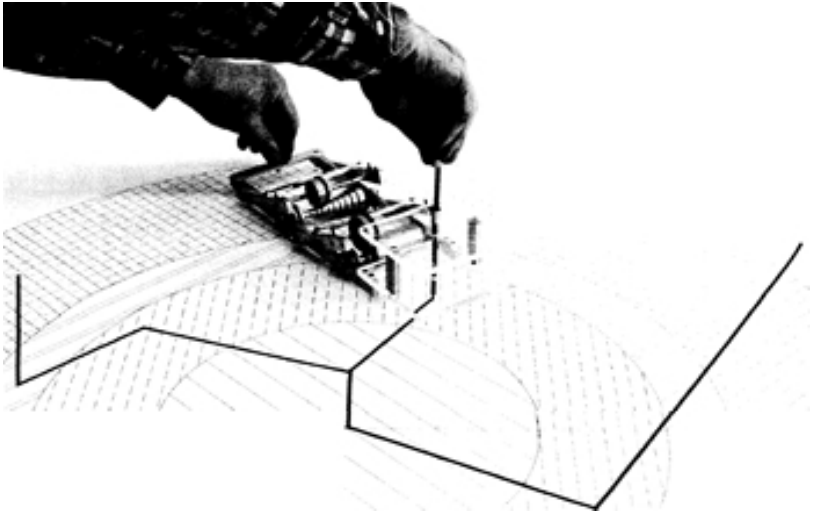
Figure 3.1: Measuring the depth of the Nile: a comparison of conventional quadrature (left), with the Metropolis scheme (right).

[Frenkel & Smit: Understanding Molecular Simulation]

Základy metody Monte Carlo

Počátky metody Monte Carlo

Enrico Fermi - FERMIAC $\sim$ 1948



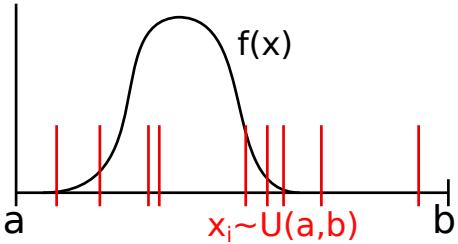
Monte Carlo (MC) - příklady

- Princip MC – vyhodnocování parametrů za využití náhodného vzorkování.

Značení

- $x_i \sim X$ náhodně vybraná proměnná x_i z rozdělení X
- $U(a, b)$ rovnoměrné rozdělení na intervalu $[a, b]$
- $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ Normální rozdělení
- $E_{x\sim X}[f(x)] = E_X[f(x)]$ Střední hodnota $f(x)$ podle rozdělení X (under distribution)

Příklad: střední hodnota funkce



Skutečná hodnota

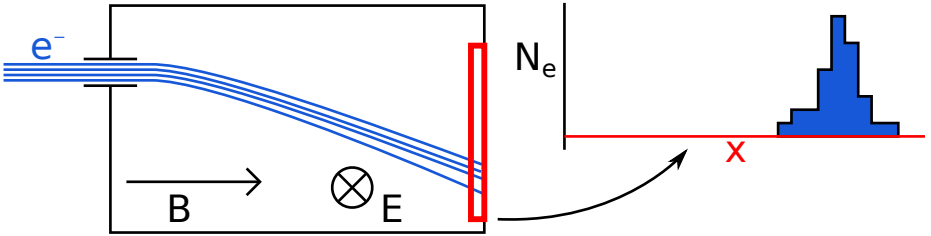
$$E_{U(a,b)}[f(x)] = \frac{1}{b-a}\int_a^b f(x)\mathrm{d}x$$

Odhad z n vzorků

$$\bar{f}_n = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} f(x_i)$$

MC - jiný příklad

- Simulace trochoidálního elektronového spektrometru



- Každý vzorek je užitečný pro určení stř. hodnoty (při vhodné počáteční hodnotě)
- Příklad důležitostního vzorkování

Odhad chyby MC

Zkoumaná veličina

$$\mathrm{E}_p[f(x)] = \int f(x)p(x)\mathrm{d}x$$

MC aproximace (konzistentní, nevychýlená...)

$$\bar{f}_n = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} f(x_i) \qquad x_i \sim p$$

Rozptyl MC aproximace

$$\mathrm{Var}[\bar{f}_n] = \mathrm{Var}\left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} f(x_i)\right] = \frac{1}{n^2}\sum_{i=1}^{n}\mathrm{Var}[f(x_i)] = \frac{1}{n}\mathrm{Var}[f(x)]$$

Důležitostní vzorkování - Snížení chyby MC

Je vhodné snížit varianci vzorkované veličiny $f(x)$, neboť

$$\mathrm{Var}[\bar{f}_n] = \frac{1}{n}\mathrm{Var}[f(x)]$$

Lze dosáhnout volbou jiné výchozí distribuce než p:

$$\mathrm{E}_p[f(x)] = \int f(x)p(x)\frac{h(x)}{h(x)}\mathrm{d}x = \mathrm{E}_h\left[f(x)\frac{p(x)}{h(x)}\right]$$

Pokud $p = U$ (rovnoměrné rozdělení), tak h by mělo splňovat

- $h \propto |f(x)|$
- $f(x) \neq 0 \Rightarrow h > 0$
- Asymptoticky nesmí $h \ll |f(x)|$

Jak generovat $x \sim f$?

MCMC - Monte Carlo Markov Chains

Doposud: Ordinary Monte Carlo (OMC) – přímo generované *nezávislé* x_i
Nyní - Markovovské řetězce - sekvence náhodných hodnot
Značíme $X_1, X_2, X_3, \ldots$ náhodné proměnné; $x_1, x_2, x_3, \ldots$ konkrétní hodnoty

- Nemají paměť: $\Pr(X_{n+1} = x_{n+1} | X_n = x_n, \ldots, X_1 = x_1) = \Pr(X_{n+1} = x_{n+1} | X_n = x_n)$
- Určené počátečním rozdělením $\Pr(X_1 = x_1)$ a maticí přechodu $\Pr(X_{n+1} = x_{n+1} | X_n = x_n)$
- Značíme $\Pr(X_{n+1} = x' | X_n = x) = P_n(x \to x')$
- Speciálně pro diskrétní náhodné proměnné můžeme značit $P_n(x_i \to x_j) = P_n(i \to j) = P^{(n)}_{i \to j} = P^{(n)}_{ij}$

statické

- $P_n(x \to x')$ nezávisí na n
- X_n vzorkuje rovnovážné rozdělení

dynamické

- $P_n(x \to x')$ může záviset na n
- X_n závisí na n - studium dynamiky

Statické MCMC

Statické MCMC

Často je obtížné vytvořit generátor n.p. ze zkoumaného rozdělení Π
Je jednodušší vytvořit matici přechodu, která zachovává Π
Rozdělení X_n potom konverguje k Π
Podmínky:

- Stacionarita
  $\Pi(x)P(x \to x') = \Pi(x')P(x' \to x)$
  (detailní rovnováha,
  mikroreverzibilita...)
- Ergodicita - aperiodický, rekurentní, ireducibilní (propojený)

Diskrétně

- $\Pi_i P_{ij} = \Pi_j P_{ji}$
  $\to$Posčítáme rovnice přes i:
- $\sum_i \Pi_i P_{ij} = \Pi_j \sum_j P_{ji}$. LS: maticový součin, PS: stochastická matice
- $\boldsymbol{\Pi P} = \boldsymbol{\Pi}$. Stacionární stav je vl. vektor matice přechodu

Metropolisův Hastingsův algoritmus I

Jak vytvořit matici přechodu, která zachovává Π?
Podmínku stacionarity lze zapsat jako

$$\frac{P(x \to x')}{P(x' \to x)} = \frac{\Pi(x')}{\Pi(x)}$$

Definujeme g a A jako

$$P(x \to x') = \underbrace{g(x \to x')}_{\text{proposal}} \underbrace{A(x \to x')}_{\text{acceptance}}$$

Podmínka stacionarity potom je

$$\frac{A(x \to x')}{A(x' \to x)} = \underbrace{\frac{\Pi(x')}{\Pi(x)} \frac{g(x \to x')}{g(x' \to x)}}_{r(x,x')\text{–Hastingsův poměr}}$$

A lze ji splnit nezávisle na g, pokud zvolíme

$$A(x \to x') = \min\{1; r(x, x')\}$$

Metropolisův Hastingsův algoritmus II

Jeden krok MH algoritmu potom je

- Generujeme x' z $g(x \to x')$
- Přejdeme do stavu x' s pravděpodobností $A(x \to x')$

Výhoda MH algoritmu: nepotřebujeme znát normované $\Pi(x)$, stačí poměr $\Pi(x')/\Pi(x)$

Příklad: Boltzmannovo rozdělení $\Pi(x) = \frac{1}{Z}\exp(-\frac{E(x)}{kT})$
$Z = \sum_x \exp(-\frac{E(x)}{kT})$ je obtížně zjistitelné pro velký systém, ale

$$\frac{\Pi(x')}{\Pi(x)} = \exp\left(-\frac{E(x') - E(x)}{kT}\right)$$

je snadné

Metropolisův Hastingsův algoritmus III

Speciální volba g: $g(x \to x') = g(x' \to x)$ se nazývá Metropolisův algoritmus.

- Typicky $x' = x + e; \quad e \sim \mathcal{N}(0, \sigma)$
- Vhodné volit σ tak, aby $\mathcal{N}(x, \sigma) \approx \Pi$
- Lze diagnostikovat podle poměru zamítnutých pokusů:
  - $\bar{A} \to 1$: σ příliš malé - pomalý pohyb ve stavovém prostoru
  - $\bar{A} \to 0$: σ příliš velké - jedním krokem přeskočíme celé Π
- Ideálně $A \approx 0.23$ pro vícerozměrné gaussovské rozdělení Π

Boltzmannovo rozdělení:

$$A(x \to x') = \min \left\{ 1; \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right\}$$

Příklad: Isingův model I

"Jednoduchý„ model feromagnetika

- Spiny $\sigma \in \{-1; 1\}$ definované na mříži s N prvky
- Paralelní konfigurace sousedních spinů a zároveň paralelní s vnějším polem H je výhodná:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i}^{N} \sigma_i$$

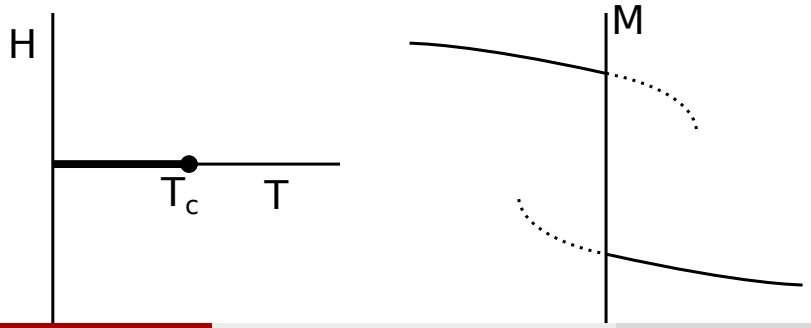
$\langle i, j \rangle$ označuje páry nejbližších sousedů, $J > 0$ interakční konstanta

Příklad: Isingův model II

"Jednoduchý„ model feromagnetika

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i}^{N} \sigma_i$$

- Obsahuje fázový přechod
- Metastabilní stavy
- Magnetizace $M = \sum \sigma_i$



Příklad: Isingův model III

Simulace MH algoritmem s Gibbsovým vzorkováním - v každém kroku manipulujeme jen s jedním prvkem N-rozměrného stavového vektoru - překlápění spinu.
Testovací model pro

- Fázové přechody
- Metastabilní stavy
- Modely kondenzace a vypařování tekutin

Odhad chyby a konvergence MCMC

Rozptyl korelovaných dat:

$$\mathrm{Var}_\Pi[\bar{f}_n(x)] = \sigma^2/n$$

$$\sigma^2 = \mathrm{Var}_\Pi[f(X_1)] + 2\sum_{i=1}^{\infty} \mathrm{cov}_\Pi[f(X_1), f(X_i)]$$

Batch means - průměry podmnožin o délce $b\ldots$
Otázka konvergence - těžká

- Možnost pseudokonvergence
- Batch means musí být nekorelované
- Lze zkoušet různé startovací polohy x_1
- Jiné vzorkování
- Spolehlivé je počkat...

Příklad - Google PageRank

Fiktivní Google bot náhodně prochází celý web. V každém kroku

- s 85% pravděpodbností přejde na náhodný odkaz
- s 15% pravděp. přejde na úplně náhodnou nesouvisející stránku.

Markovovský řetězec - rovnovážné rozdělení je PageRank (pravděpodobnost náštěvy stránky)
Lze řešit maticově - Hledaný PageRank x je vlastním vektorem matice přechodu A,

$$x = Ax$$

http://www.mathworks.com/company/newsletters/news_notes/clevescorner/oct02_cleve.html

Simulované žíhání

Simulované žíhání

Myšlenka využití MCMC pro minimalizaci složitých funkcí

- Kirkpatrick et al. 1983 a Vladimír Černý 1985 (Kom. Uni. Blava)
- Inspirace žíháním - zahřátím a následným zchlazením materiálu dojde k relaxaci - minimalizace volné energie.
- Klasický "Boltzmannovský" algoritmus pro hledání základního stavu fyzikálního systému - použijeme MH algoritmus s vysokou teplotou a postupně "ochlazujeme"
- Přechod k dynamickému MCMC
- Systém by měl skončit v základním stavu při $T = 0$.

DOI:10.1007/BF00940812 Černý 1985, Traveling salesman

DOI:10.1126/science.220.4598.671 Kirkpatrick et al. 1983, Chip design

Simulované žíhání - algoritmus

Optimalizovaná veličina E, Pravděpodobnost přechodu $g_T(s \to s')$, pravděpodobnost přijetí $A_T(\Delta E)$, plán (schedule) $T(k)$, stav systému s

- $s = s_0$
- pro $k = 0 : k_{\max}$
  - $T = T(k)$
  - $s_{\text{proposal}} \sim g(s \to s')$
  - pokud $A_T(E(s_{\text{proposal}}) - E(s)) > u \sim U(0, 1)$
    - $s = s_{\text{proposal}}$

Simulované žíhání - parametry

Klasický algoritmus - Boltzmannovské žíhání, napodobuje fyziku

- $A_T \approx \exp(-\Delta E/T)$
- $g_T = (2\pi T)^{-D/2} \exp(-\Delta x^2/2T)$

Je zaručena konvergence pro

$$T(k) = \frac{T_0}{\ln k}$$

Občas se používá

$$T(k) = T_0 \exp(-\epsilon k)$$

simulované kalení (? quenching), výsledek nedefinovaný - špatné

Rychlé simulované žíhání - parametry

Cauchyho rozdělení skoků s velkými chvosty - rychlejší vzorkování celého prostoru parametrů

- $A_T \approx \exp(-\Delta E/T)$
- $g_T = \frac{T}{(\Delta x^2 + T^2)^{(D+1)/2}}$

Je zaručena konvergence pro

$$T(k) = \frac{T_0}{k}$$

Existuje velmi rychlé žíhání (Ingber, JMCM, 1989)

$$T(k) = T_0 \exp(-\epsilon k)$$

a řada dalších variant DOI:10.1016/0895-7177(93)90204-C Ingber 1993

Simulované žíhání - aplikace

- Fyzikální modely, hledání základního stavu systému - statistická fyzika, materiály
- Obecná optimalizace, problém obchodního cestujícího - návrh propojení procesorů atd...

Kinetické MCMC

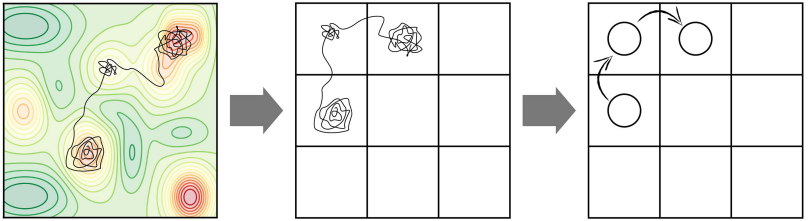
Kinetické/dynamické MC

- Rozdělení není v rovnovázae: $\Pi \to \Pi_n$
- Typicky spojitý čas: Markovovský řetězec $(n) \to$ Markovovský proces (t)
- Popsáno řídicí rovnicí (master equation)

$$\frac{\mathrm{d}\pi_j(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_i \pi_i(t) R_{ij} - \sum_j \pi_j(t) R_{ji}$$

- Pokud měl výchozí systém spojité fyzikální stavy, musíme provést diskretizaci prostoru stavů (například spojitý pohyb atomu $\to$ skoky na mříži.

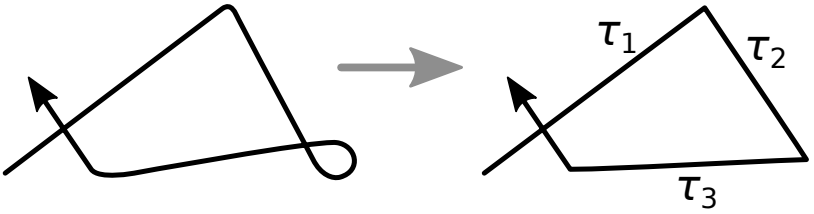
KMC příklad 1 - pohyb atomů na povrchu



Andersen et al. 2019 DOI: 10.3389/fchem.2019.00202

- Přechod od MD výpočtu na PES $\rightarrow$ identifikace stacionárních stavů a rychlostí přechodů (elementy R_{ij}) $\rightarrow$ KMC simulace.
- Např: mřížka $100 \times 100 \rightarrow 10000$ prvků stavového vektoru $\rightarrow 2^{10000} \approx 2 \times 10^{3010}$ možných konfigurací a $(2^{10000})^2 \approx 4 \times 10^{6020}$ prvků přechodové matice
- Nutné další zjednodušení - lokálnost - např. v každém kroku se pohne pouze jeden atom maximálně o jednu pozici $\rightarrow$ počet nenulových prvků $\boldsymbol{R} \sim$ počet atomů.
- Lokálnost + Symetrie $\rightarrow$ Pravděpodobnost přechodu závisí pouze stavu v nejbližším okolí - pouze např 6 různých hodnot R_{ij}

KMC příklad 2 - MCC - Monte Carlo Collisions v simulaci plynu



- Slabě vázané plazma - spojitý pohyb a interakci s okolím lze separovat na volný pohyb ve středním potenciálu a občasné srážky.
- Předpoklad molekulárního chaosu - polohy částic jsou nekorelované $\rightarrow$ pravděpodobnost srážky závisí pouze na rychlostech a lokální koncentraci
- př: $X + B \xrightarrow{k_{ij}} C + D;$ $\qquad R_{ij} = k_{ij}[B] = 1/\tau$

KMC - implementace

- Rozdělení času mezi událostmi EXP(R_{ij}), $f(\tau_{ij}) = R_{ij} \exp(-R_{ij}\tau)$
- Generujeme $\tau = -(1/R_{ij}) \ln(\xi), \xi \sim U(0,1)$
- Lze simulovat jako diskrétní markovovský proces s pravděpodobností události $1 - \exp(-R_{ij}\Delta t)$
- Různé postupy výpočtu:
  - Proměnný časový krok $\tau \sim \mathrm{EXP}(w)$
    - Direct method (τ_{total} a výběr reakce 2RN), First reaction method (min$\{\tau_k\}$ n RN), Next reaction method (všechna τ v paměti),
  - Fixní krátký časový krok, každá reakce probíhá s $\Pr \approx 1 - \exp(-w\Delta t)$
  - Fixní dlouhý časový krok τ (τ-leaping), každá reakce probíhá k-krát v časovém kroku $\Pr(k) = \frac{(w\tau)^k}{k!} \exp(-w\tau)$; $x' = x + ks$

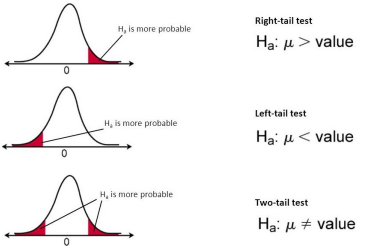
`https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3492891/`

MC zpracování dat

Testování hypotéz

Frekventistické, Př:

- Nulová hypotéza, H_0: data jsou z určitého rozdělení např $x_1 \dots x_n \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$
- Chyby typu I (zamítnutí H_0) a II (přijetí H_0)
- Zvolíme hladinu významnosti (signifikance) α pravděp chyby I druhu



Test

- Vypočítáme statistiku $\hat{\theta}$ z našich dat
- Generujeme náhodná data podle hypotézy H_0 a vypočteme jejich rozdělení statistiky θ
- Pro rozdělení θ určíme kvantily (α, $1-\alpha$, nebo $\alpha/2$ a $1-\alpha/2$ pro levo-/pravo-/oboustranný test)
- Pokud $\hat{\theta}$ je extrémnější než určené kvantily, zamítáme H_0 s hladinou významnosti α.

Testování hypotéz II

- Pozor na sekvenční testování - nemůžeme nabírat data, dokud nedostaneme signifikanci
- Multiple comparison problem, alpha spending, Bonferroni correction...

Bootstrap

Př: z naměřených dat $x_1 \dots x_n$ určíme $\hat{\theta}$. Jaký je rozptyl a intervaly spolehlivosti pro θ?

- Generujeme bootstrapový výběr $x_1^* \dots x_n^*$ náhodným výběrem s opakováním z $x_1 \dots x_n$.
- Z bootstrapového výběru určíme $\hat{\theta}^*$.
- Opakováním procedury určíme rozdělení $\hat{\theta}^*$.
- Z rozdělení určíme hledané parametry.

Příklady na cvičení

1. Generujte náhodnou proměnnou $x_i \sim 0.3\mathcal{N}(0.1, 0.1^2) + 0.7\mathcal{N}(0.5, 0.07^2)$s pomocí Metropolisova algoritmu
   - Porovnejte různé volby kroku
2. Najděte globální minimum funkce $x^2 - \cos(20(\cos^8(4x) - 1))$
3. Nebo $\sin(1/\mathrm{abs}(x + 10^{-16}) + 100x) + \sin(10x)^2 + 0.1x^2$
   - Hladovým (greedy) algoritmem
   - Simulovaným žíháním
4. Aplikujte simulované žíhání na složitější problém
   - Hledání základní konfigurace Van der Waalsovsky vázaného clusteru, lze použít i složitější potenciály
   - Řešení problému obchodního cestujícího
   - Další aplikace podle vlastní volby... Isinguv model feromagnetika: M-H křivky; Libovolný (PIC, fluid, hybrid) model plazmatu; Fyzikální aplikace strojového učení; Stromový algoritmus pro výpočet síly...