

9no TALLER DE DINÁMICA MOLECULAR CUERNAVACA MORELOS 2019

Introducción al Método de Monte Carlo

Jorge López Lemus
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma del Estado de México
jllemus@uaemex.mx

Taller de Dinámica Molecular 2019

Índice

Algunos conceptos de Mecánica Estadística

Método de Monte Carlo

Muestreo

Método de Metropolis

Algunos ejemplos

Algunos conceptos de Mecánica Estadística

Ensamble canónico

Se considera un sistema no aislado con energía E_1 , en contacto térmico con un sistema más grande con energía E_2 . Se supone $E_2 \gg E_1$.

La probabilidad de hallar al sistema, 1, en dp^1dq^1 sin importar el estado del sistema más grande es proporcional a $dp^1dq^1\Gamma_2(E_2)$, así que

$$\rho(p^1, q^1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$$

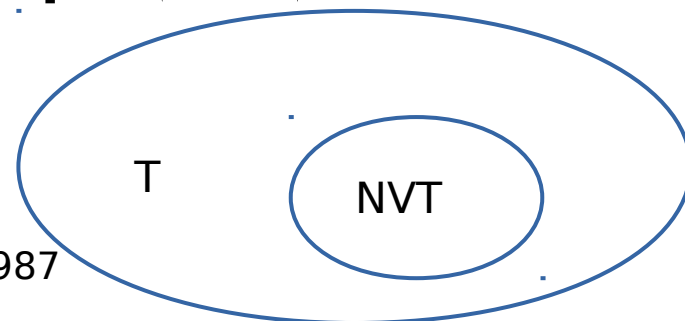
Ahora si $E \gg E_1$ y haciendo una expansión en $S_2(E) = k_B \log \Gamma(E - E_1)$

Se llega a la expresión $\Gamma(E - E_1) \approx \exp\left[\frac{1}{k_B} S_2(E)\right] \exp\left(\frac{-E_1}{k_{BT}}\right) \dots (1)$

Lo que nos lleva a

$$\rho(p, q) = e^{-H(p, q)/k_B T}$$

Kerson Huang, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons Inc. 1987



Ensamble canónico

$$Q_{NVT} = c \int dp^{3N} dq^{3N} \exp \left[-H(r^N, p^N) / k_{BT} \right]$$

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{ideal} Q_{NVT}^{pot}$$

$$c = 1 / (h^{3N} N!)$$

$$H = U_K + U_p$$

$$Q_{NVT}^{pot=exc} = \int dr e^{(-U_p(r) / k_{BT})}$$

El volumen en el espacio fase, Γ , ocupado por el ensamble canónico es llamado la función de partición.

Solo un valor de la energía H contribuye a la integral y estará localizado en el rango donde el desarrollo en serie es válido, ver ecuación 1.

$$Q_{NVT} \approx \exp \left[-\beta A(V, T) \right]$$

siendo $\beta = 1/k_B T$ y $A(V, T)$ la energía libre de Helmholtz

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$G = A + PV$$

$$A(V, T) - U(V, T) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) = 0$$

$$U = \langle H \rangle = A + TS$$

Kerson Huang, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons Inc. 1987

Ensamble isotérmico-isobárico

Ahora se considera el número de partículas, la presión y la temperatura constantes,

$$\rho(p, q) \approx e^{-(H(p, q) + PV)/k_B T}$$

NPT. La densidad de probabilidad para un ensamble isotérmico-isobárico es

$$Q_{NPT} \approx \frac{1}{N! h^{3N} V_0} \int dV \int dp dr \exp[-\beta(H(p, q) + PV)]$$

Considerando un sistema de N partículas, la función de partición es

$$Q_{NPT} \approx \exp[-\beta G(N, P, T)]$$

Siendo la energía libre de Gibbs, $G(N, P, T)$, la función importante

$$Q_{NPT}^{exc} = \int dV \int dp dr e^{-(PV + U_p(r))/k_B T}$$

Identificando la integral configuracional que no depende de la parte cinética o ideal

Método de Monte Carlo

Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo (MC) es un método de análisis numérico que se ha empleado para muestrear valores de observables de un sistema particular, el muestreo se basa en la generación de números aleatorios. De manera que los valores que resultan del muestreo se determinan a partir de las distribuciones de probabilidad asociada a la variable.

Dicho método ayuda a resolver problemas matemáticos y físicos mediante la simulación de variables aleatorias, y debe su nombre a una analogía de sucesos aleatorios como el de la ruleta rusa que puede ser hallada en el casino Montecarlo en el Principado de Monaco.

J.M. Hammersley and D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, Chapman and Hall, 1979

P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1991

D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

Método de Monte Carlo

Varios autores han adjudicado la invención del método de MC a Stanislaw Ulam y John von Newman, contando la anécdota de como se le ocurrió la idea a Ulam al encontrarse jugando solitario con cartas estando en convalecencia.



John von Neumann



Stanislaw Marcin Ulam



Nicholas
Constantine
Metropolis

J.M. Hammersley and D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, Chapman and Hall, 1979
P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, clarendon Press, Oxford, 1991
D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

Método de Monte Carlo

Dicha idea consistió en probar mediante experimentos mentales las miles de posibilidades de hallar un resultado del juego haciendo múltiples pruebas (muestreo) y contando las probabilidades de dichos resultados. Como resultado concluyó que resultaba más práctico el muestreo a comparación de calcular todas las posibles combinaciones de la aparición de las cartas. Fue en 1948 que Harris y Kahn le dieron un formalismo a esta ideas.

J.M. Hammersley and D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, Chapman and Hall, 1979

P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, clarendon Press, Oxford, 1991

D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

Método de Monte Carlo

Generalmente, las simulaciones de MC se llevan a cabo para analizar la probabilidad de diferentes resultados en un proceso que no se puede predecir fácilmente debido a la intervención de variables aleatorias.

Particularmente, al simular sistemas compuestos por partículas el método de MC muestrea la evolución en el espacio de dichas partículas moviéndolas de manera aleatoria haciendo una predicción del valor mas probable de observables asociadas al sistema.

El método de Montecarlo tiene un error absoluto de $1/\sqrt{N}$, de acuerdo con el teorema del límite central dicho error decrece cuando N crece.

J.M. Hammersley and D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, Champman and Hall, 1979

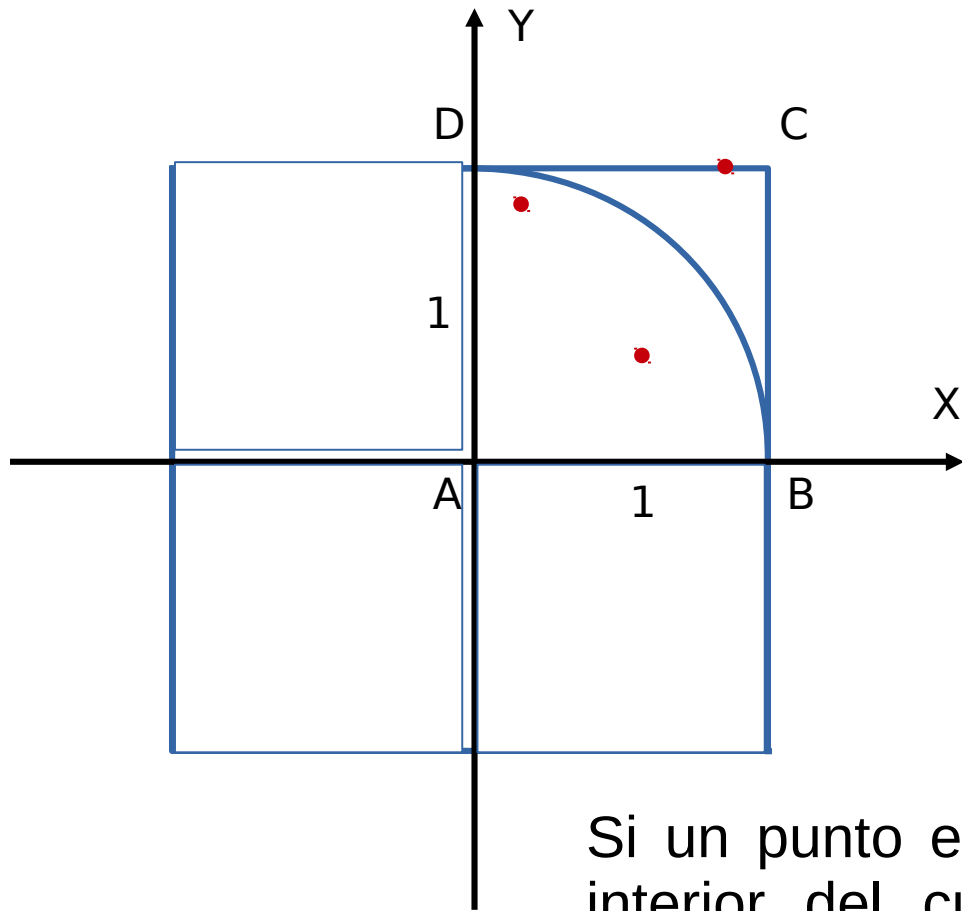
P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, clarendon Press, Oxford, 1991

D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

Muestreo

Muestreo

Calcular el valor de π (Pi)



Se puede hacer el cociente del área del cuarto de círculo de radio 1 entre el área del cuadrado

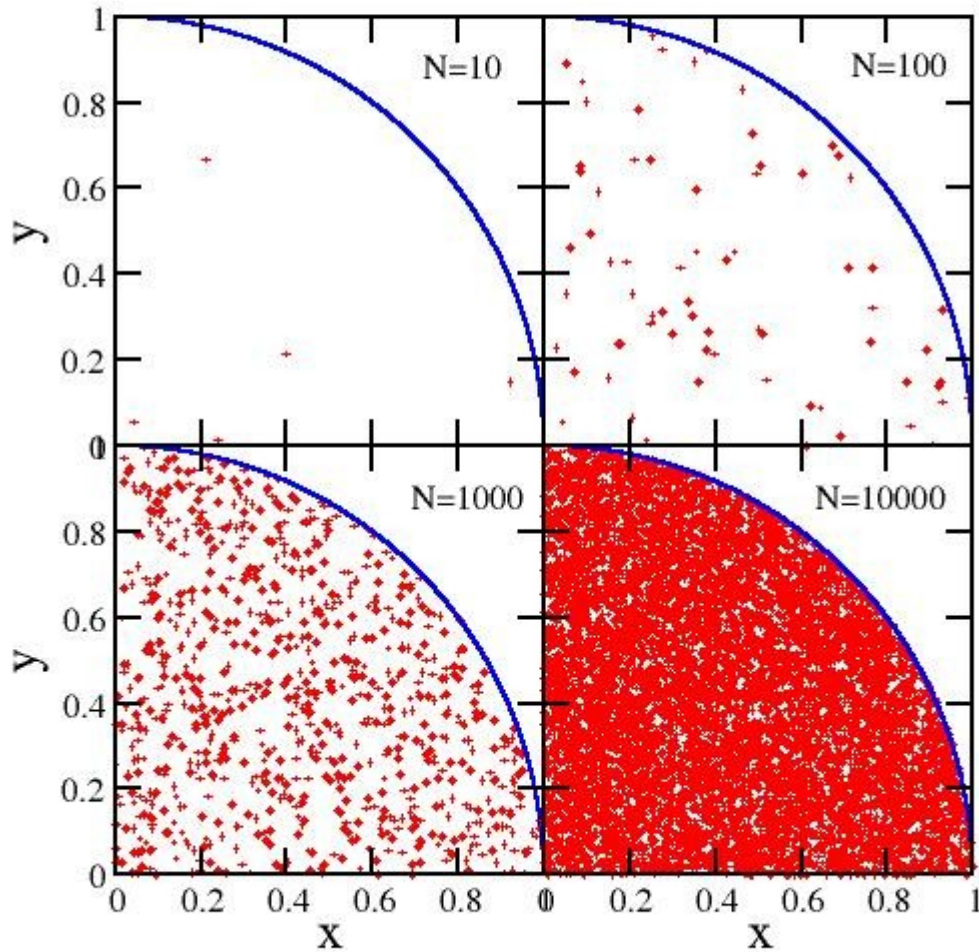
$$\frac{\text{Área ABD}}{\text{Área ABCD}} \approx \frac{(\pi * r * r)(1/4)}{r * r}$$

$$\frac{(4)(N_{\text{circulo}})}{N_{\text{cuadrado}}} \approx \pi$$

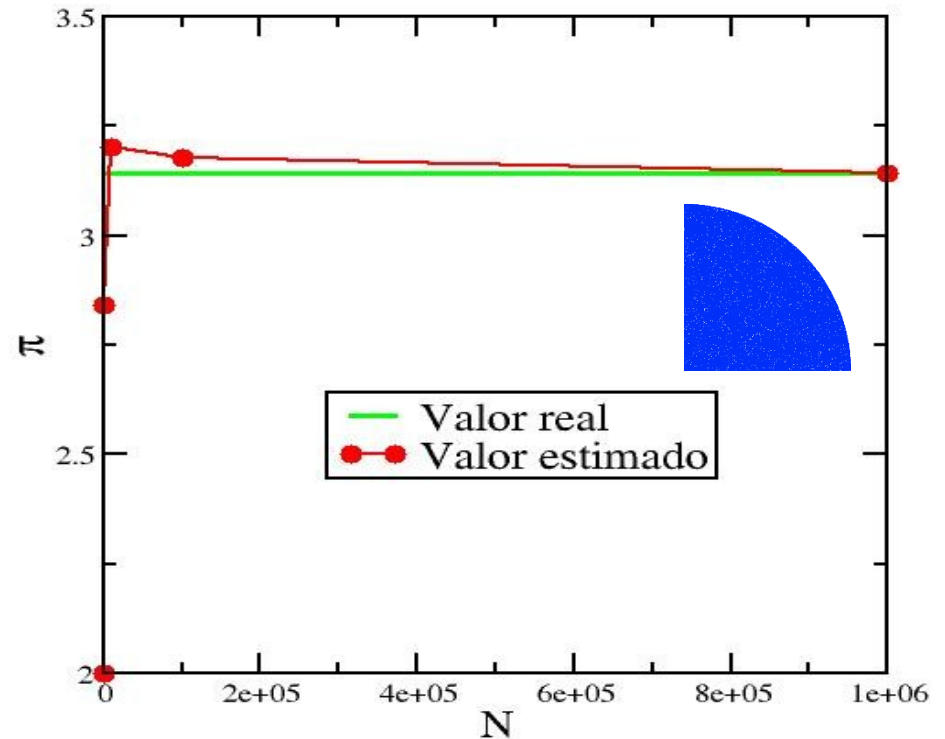
Se generan números aleatorios entre 0 y 1, y se asignan a las variables "x" y "y"

Si un punto en rojo con coordenadas (x,y) se ubica al interior del cuarto de círculo entonces cuenta como "acierto" y es contabilizado

Muestreo



N=10, $\pi=2.0$
N=100, $\pi=2.83999999$
N=1000, $\pi=3.20000000$
N=10000, $\pi=3.17639999$
N=1X10⁵, $\pi=3.13940000$
N=1X10⁶, $\pi=3.1413720$



Muestreo

$$I = \int f(x) dx \quad I = \int dx \left(\frac{f(x)}{\rho(x)} \right) \rho(x)$$

donde $\rho(x)$ es una densidad de probabilidad arbitraria. Ahora se considera un número importante de intentos que consisten en elegir un número aleatorio τ_0 de la distribución $\rho(x)$ en el rango (x_1, x_2)

$$I = \left\langle \frac{f(\tau_0)}{\rho(\tau_0)} \right\rangle_{\text{trials}}$$

Los braquets representan un promedio sobre todos los intentos.

Si se elige una distribución uniforme $\rho(x) = 1/(x_2 - x_1)$ con $x_1 < x < x_2$

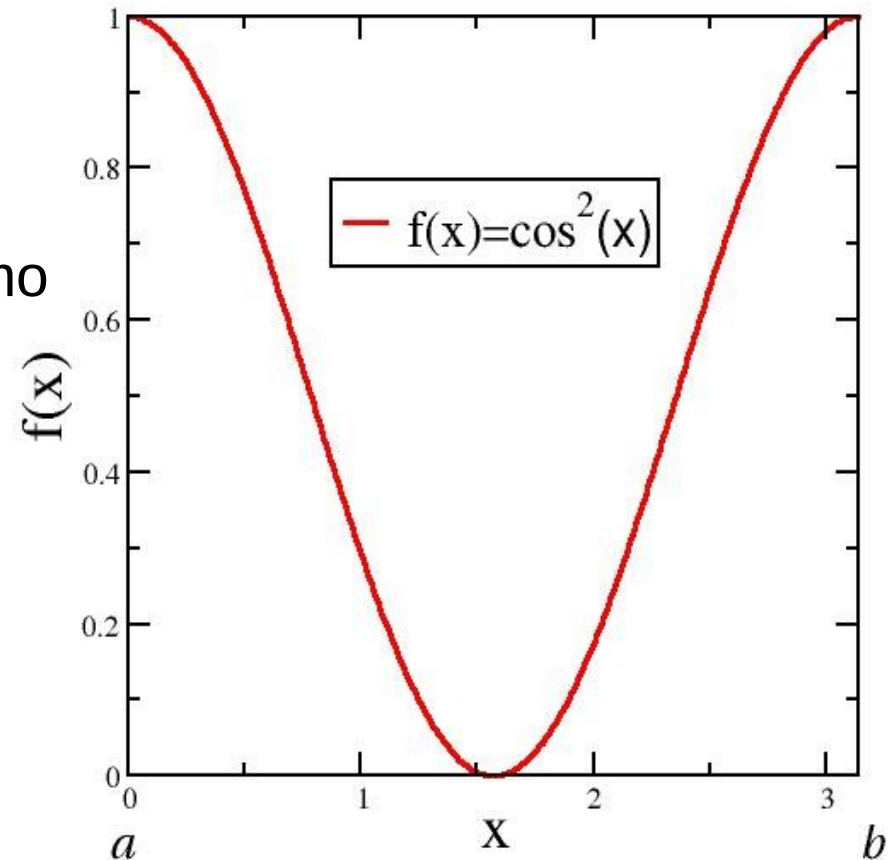
$$I \approx \frac{(x_2 - x_1)}{\tau_{\max}} \sum f(\tau_0)$$

Muestreo

Si se desea evaluar la integral $I = \int f(x) dx$

Se puede aproximar el problema como

$$\int f(x) dx \approx (b-a) \langle f(x) \rangle$$



Muestreo

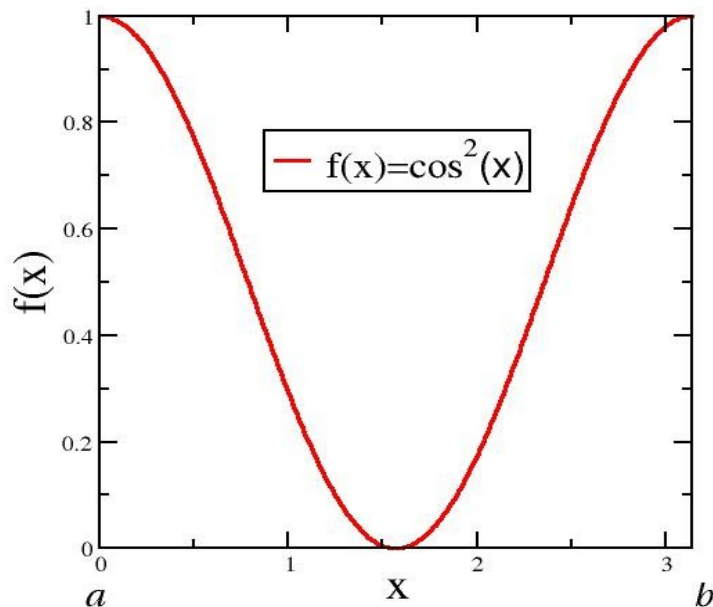
Si se introduce una variable aleatoria, tenemos

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

N es el número de datos.

X_i es una variable aleatoria que depende del número aleatorio ξ_i y recorre todo el dominio de la variable independiente

$$X_i = a + (b-a) * \xi_i$$



De manera que en el límite cuando $N \rightarrow \infty$ entonces se cumple que $I' \rightarrow I$ que es consistente con el teorema de límite central

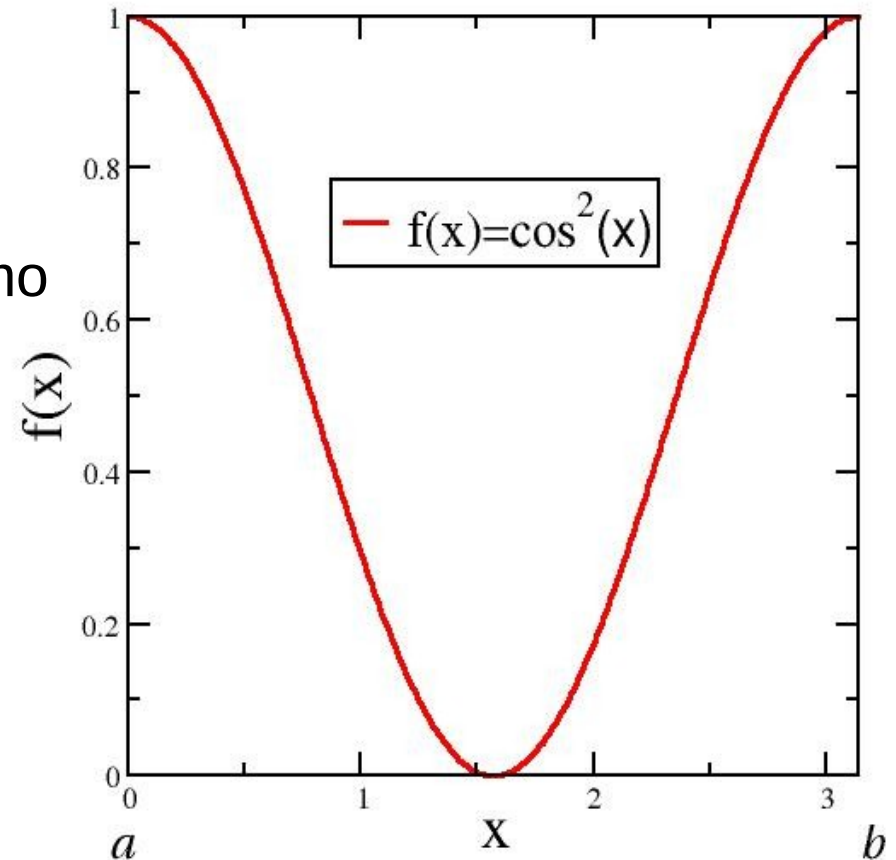
$$I = \int f(x) dx$$

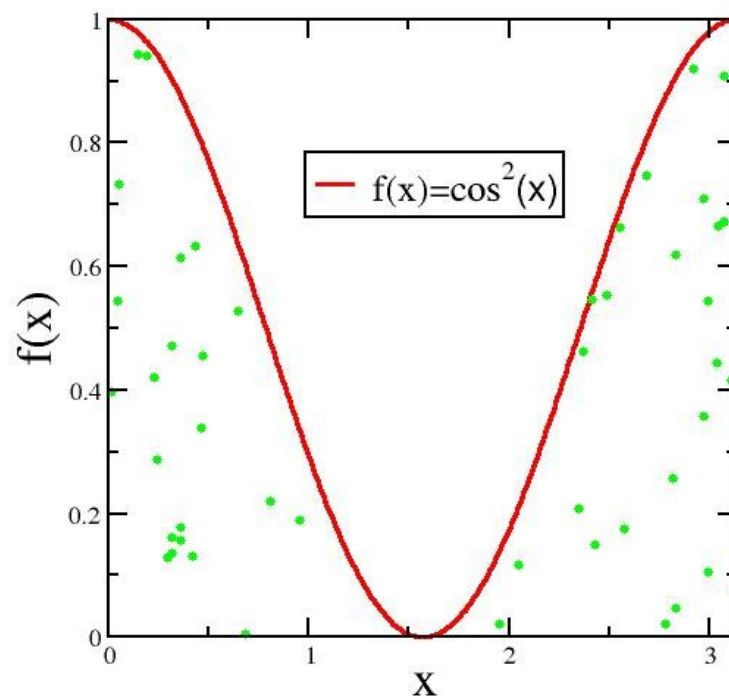
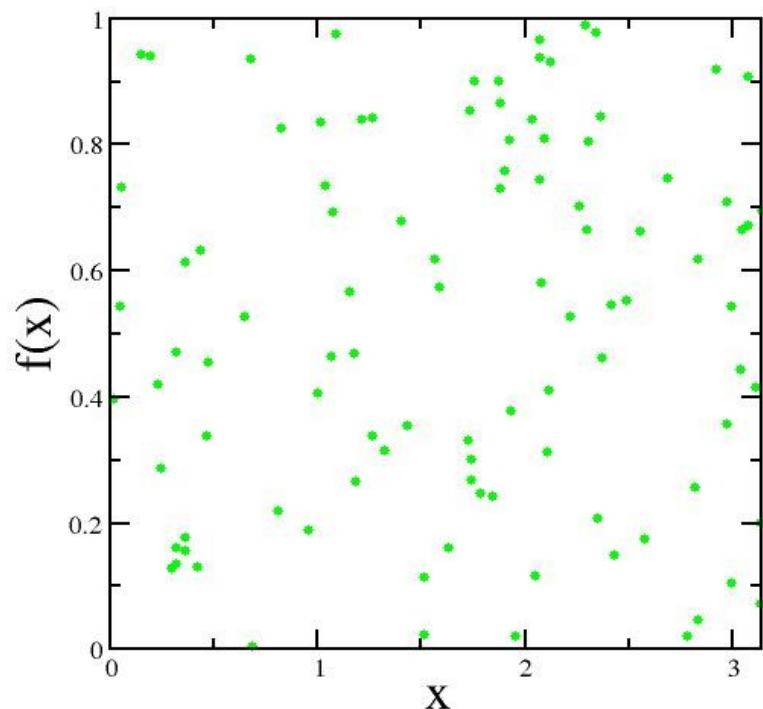
Muestreo

Si se desea evaluar la integral $I = \int f(x) dx$

Se puede aproximar el problema como

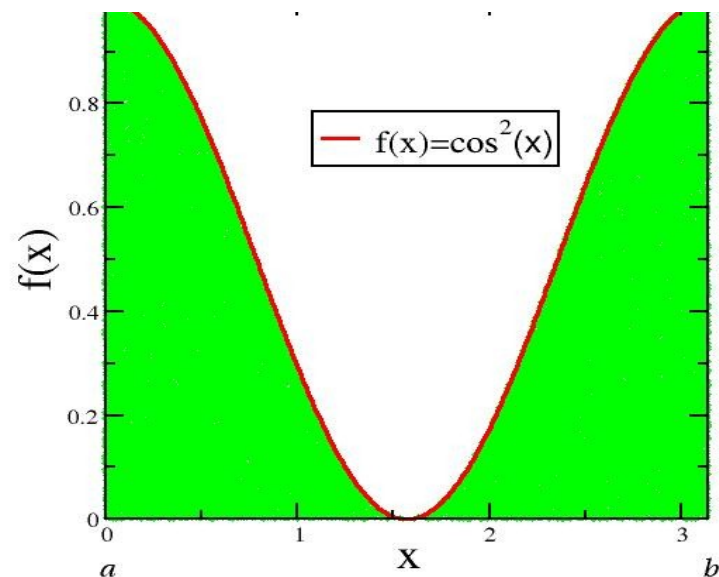
$$\int f(x) dx \approx (b-a) \langle f(x) \rangle$$





Región
delimitada

$$\int \cos^2(x) dx = 1.5708$$



$$N \rightarrow \infty$$

$$I' \rightarrow I$$

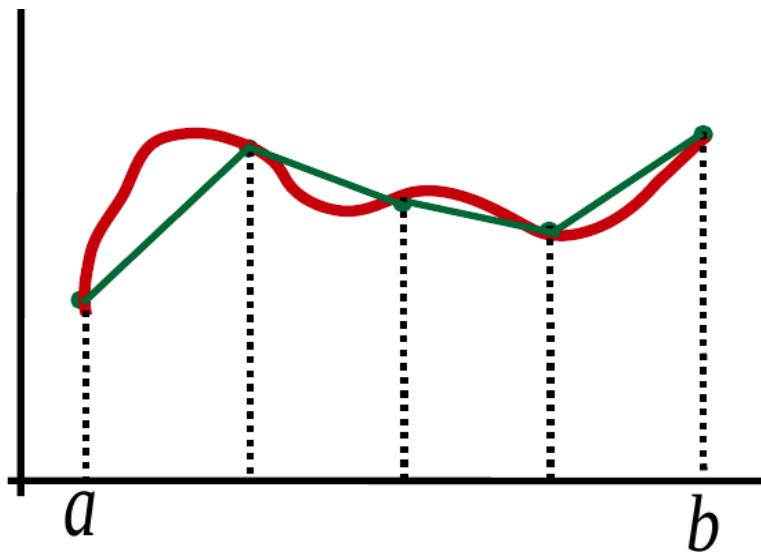
$$I = \int f(x) dx$$

N=5,	Int=1.8849557
N=1X10 ¹ ,	Int=1.5707964
N=1X10 ² ,	Int=1.5393805
N=1X10 ³ ,	Int=1.6116371
N=1X10 ⁴ ,	Int=1.5865043
N=1X10 ⁵ ,	Int=1.5692569
N=1X10 ⁶ ,	Int=1.5695209
N=1X10 ⁷ ,	Int=1.5708158

Método del trapecio

$$\int f(x) dx \approx \frac{h}{2} [f(a) + 2f(a+h) + 2f(a+2h) + 2f(a+3h) + \dots + f(b)]$$

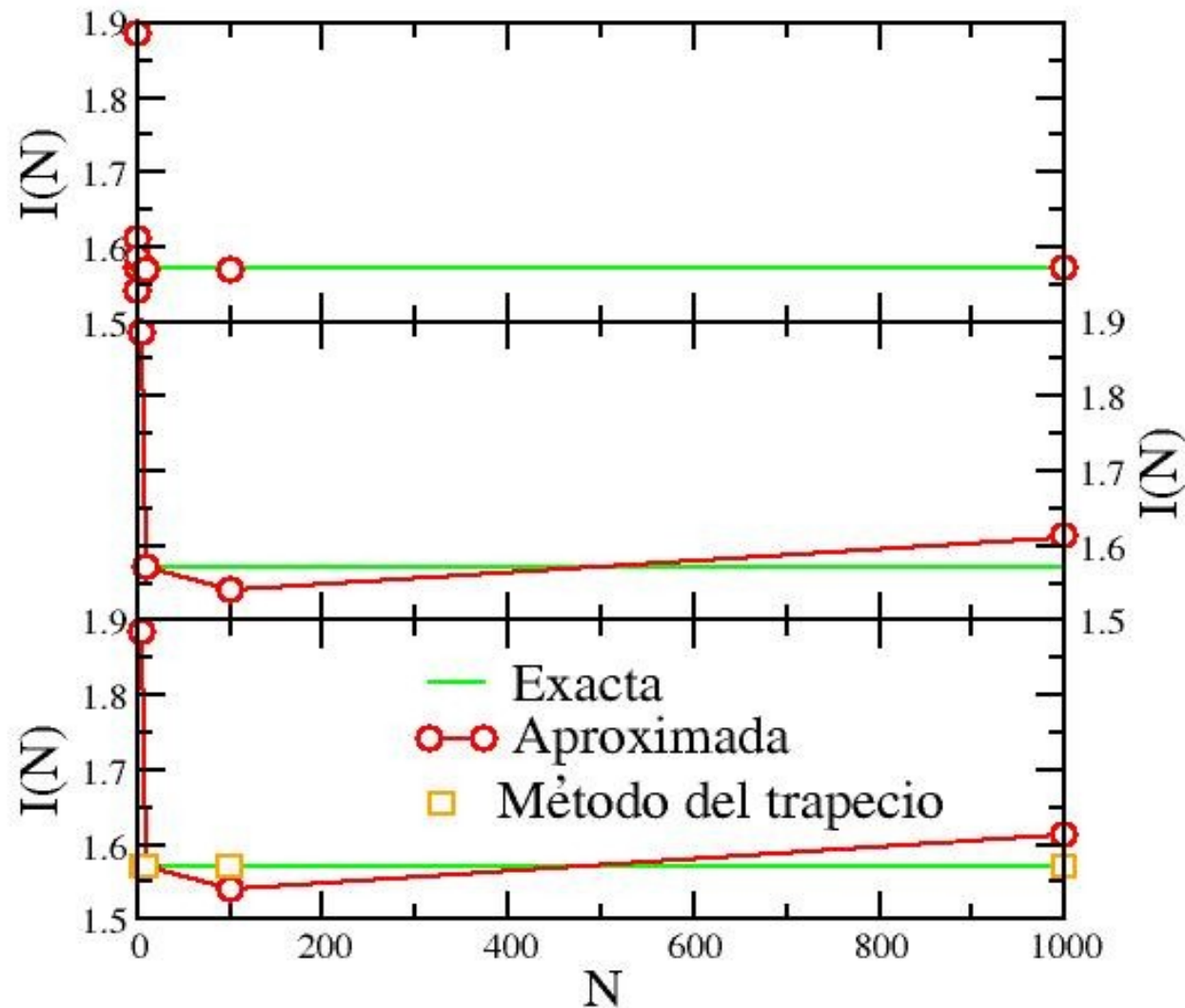
$$h = \frac{b-a}{n}$$



n=5,	Int=1.5707957414014626
n=1X10 ¹ ,	Int=1.5707957093579703
n=1X10 ² ,	Int=1.5707956990652210
n=1X10 ³ ,	Int=1.5707956989629708
n=1X10 ⁴ ,	Int=1.5707956989619472
n=1X10 ⁵ ,	Int=1.5707956989619489
n=1X10 ⁶ ,	Int=1.5707956989618779
n=1X10 ⁷ ,	Int=1.5707956989618097

$$\int \cos^2(x) dx = 1.5708$$

Comparación



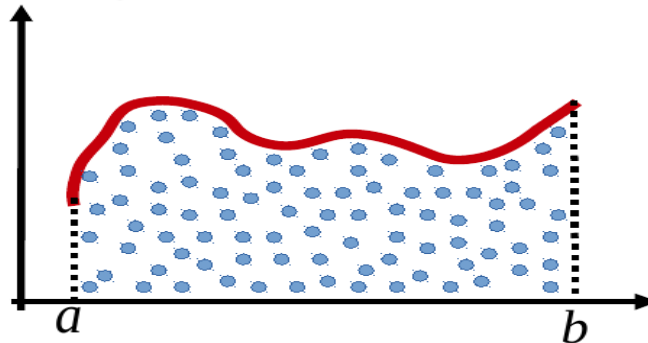
Cálculo del promedio

Intentemos hacer la integración $\langle U(r^N) \rangle = \frac{\int dr^N U(r^N) \exp[-\beta U(r^N)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]}$ Con $\beta = 1/k_B T$

Para un sistema de N partículas

$$\langle U(r^N) \rangle = \frac{\sum U_i(r^N) \exp[-\beta U_i(r^N)]}{\sum \exp[-\beta U_i(r^N)]}$$

Aquí se presenta el problema de que el denominador no puede ser evaluado analíticamente, sin embargo existe otra opción que es la que ofrece el muestreo



Una forma de resolver la integral es generar configuraciones que hagan la mayor contribución a la integral, ya que no todas las configuraciones tienen relacionadas energías físicas (muy altas).

El método de Metrópolis básicamente genera configuraciones adecuadas con la probabilidad $\exp(-\beta U(r^N))$.

Método de Metrópolis

El método de Metrópolis

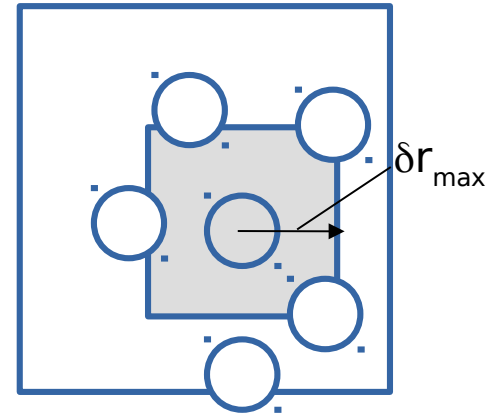
El método de Metrópolis genera una cadena de Markov, donde el resultado depende solamente del paso anterior inmediato, pero no de todos los pasos anteriores.

Lo que hace el algoritmo de Metrópolis es escoger aleatoriamente una partícula y calcular su energía configuracional respecto de las demás U_n , como primer paso.

Después de elegir una partícula al azar, ésta se mueve al azar con un desplazamiento, $\delta r_{\max} = \text{DRMAX}$

En el código F.11 de Allen y Tildesley se encuentran las líneas

```
RXINEW = RX(I) + ( 2.0 * RANF(DUMMY) - 1.0 ) * DRMAX  
RYINEW = RY(I) + ( 2.0 * RANF(DUMMY) - 1.0 ) * DRMAX  
RZINEW = RZ(I) + ( 2.0 * RANF(DUMMY) - 1.0 ) * DRMAX
```



J.M. Hammersley and D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, Chapman and Hall, 1979

P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1991

D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

El método de Metrópolis

Después de mover dicha partícula aleatoriamente, se vuelve a calcular la energía configuracional, U_m . Dicho movimiento se acepta si la energía nueva es menor, $\delta U_{nm} = U_n - U_m < 0$, o se acepta con mayor energía pero con cierta probabilidad que depende del factor de Boltzmann.

La razón de probabilidad de pasar del estado n al estado m es

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = e^{(-\beta \delta U_{nm})}$$

Para aceptar el movimiento se genera un número aleatorio de 0 a 1 y se compara con el factor de Boltzmann, si este número aleatorio es menor que $\exp(-\beta \delta U_{nm})$ se acepta el movimiento.

Se escribe dicha probabilidad también como $P_{nm}^{acc} = \min[1, e^{(-\beta \delta U)}]$

P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1991

D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

En el código

$\text{DELT}V = V_{\text{NEW}} - V_{\text{OLD}}$

$\text{DELT}V_B = \text{BETA} * \text{DELT}V$

IF ($\text{DELT}V_B$.LT. 75.0) THEN

IF($\text{DELT}V$.LE. 0.0) THEN

$V = V + \text{DELT}V$

$R_X(i) = R_{X\text{NEW}}$

$R_Y(i) = R_{Y\text{NEW}}$

$R_Z(i) = R_{Z\text{NEW}}$

$\text{NACCPT} = \text{NACCPT} + 1$

ELSEIF ($\text{EXP}(-\text{DELT}V_B)$.GT. $\text{RANF}(\text{DUMMY})$) THEN

$V = V + \text{DELT}V$

$R_X(i) = R_{X\text{NEW}}$

$R_Y(i) = R_{Y\text{NEW}}$

$R_Z(i) = R_{Z\text{NEW}}$

$\text{NACCPT} = \text{NACCPT} + 1$

ENDIF

ENDIF

$\text{NTRIAL} = \text{NTRIAL} + 1$

Como la evaluación del exponencial es posible que se desborde para números grandes. Por ejemplo mayor que 75 entonces se rechaza inmediatamente el movimiento.

Si un número aleatorio es menor que el factor de Boltzmann entonces se acepta el movimiento.

W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, Numerical Recipes in Fortran 77, V.1 Cambridge University Press, second edition
P.M. Allen and T.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1991
D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 2002

El desplazamiento gobierna el intento de movimiento, pues si es muy pequeño el movimiento se acepta pero el espacio muestral que se recorre será muy pequeño. Por otra parte, si dicho desplazamiento es grande, entonces muchos de los intentos de movimiento serán rechazados debido a los posibles traslapes.

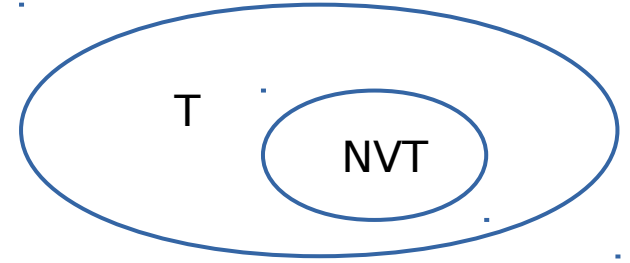
Algunas veces se conviene que la mitad de los intentos de mover partículas se acepten **ajustando el máximo desplazamiento** cada NADJST intentos de movimiento.

```
IF ( MOD ( NTRIAL, NADJST ) .EQ. 0 ) THEN
  RATIO = REAL ( NACCPT ) / REAL ( NADJST )
  IF ( RATIO .GT. 0.5 ) THEN
    DRMAX = DRMAX * 1.05
  ELSE
    DRMAX = DRMAX * 0.95
  ENDIF
  NACCPT = 0
ENDIF
```

Implementación de Monte Carlo Ensamble NVT

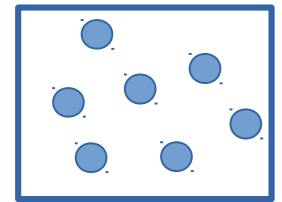
En este tipo de ensamble se mantiene fijo el número de partículas, el volumen y la temperatura (NVT).

El criterio de aceptación para $\frac{P_{12}}{P_{21}} = e^{(-\beta U)}$



Usando el criterio de Metrópolis la probabilidad de aceptación queda como

$$P_{12}^{acc} = \min \left[1, e^{(-\beta U)} \right]$$



A menudo se escribe la ecuación anterior como una función exponencial, por motivos de precisión

$$P_{12}^{acc} = \exp \left[\min(0, -\beta \delta U) \right]$$

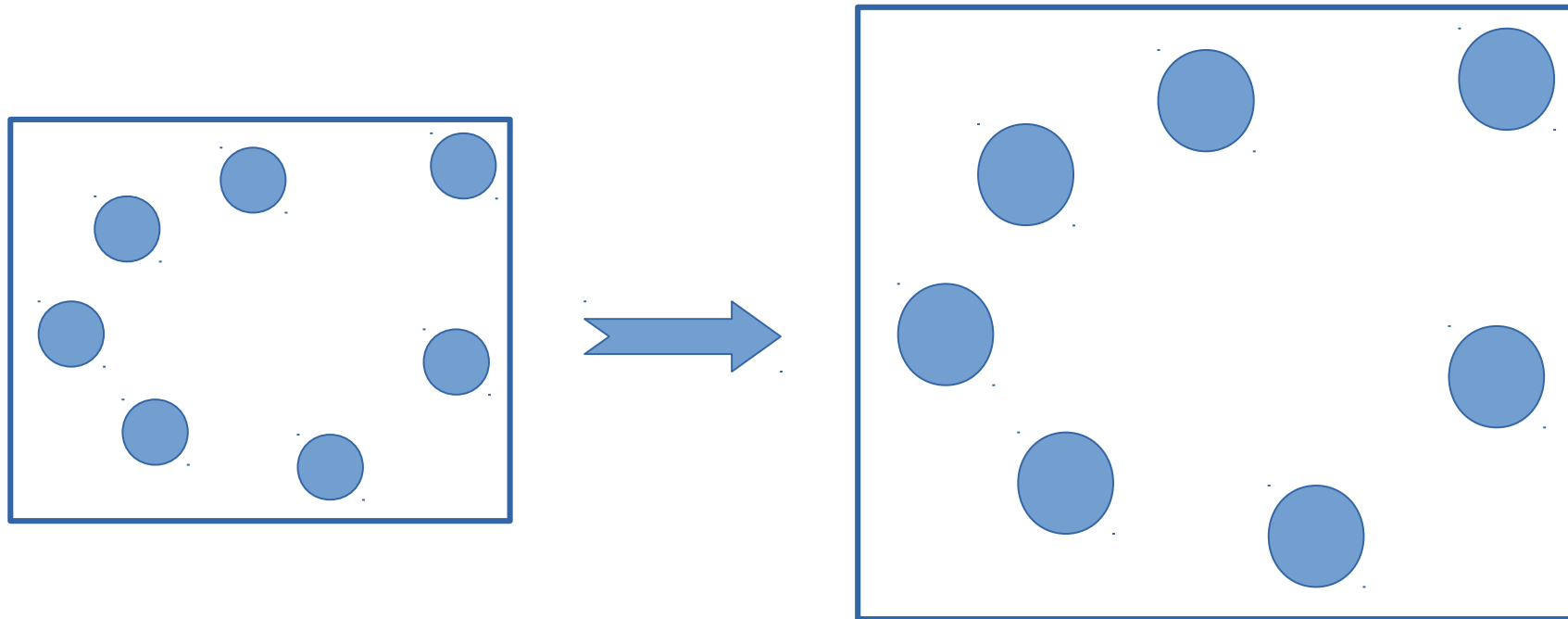
En una simulación molecular se verifica la aceptación o rechazo del movimiento al azar de las partículas,

Si la energía nueva es menor se acepta el movimiento, de lo contrario se compara el factor de Boltzmann con un número aleatorio generado de 0 a 1.

Implementación de Monte Carlo Ensamble NPT

En este tipo de ensamble se mantiene fija la temperatura, el número de partículas totales y la presión.

En forma practica para mantener constante la presión en una simulación, se permiten variaciones de las dimensiones de la caja de simulación pero también se reescalan las posiciones de las partículas



El criterio de aceptación para los movimientos en el escalamiento del volumen es impuesto por el balance detallado, llegando a la ecuación

$$\frac{P_{12}}{P_{21}} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N e^{(-\beta U - \beta \delta PV)}$$

Usando el criterio de Metrópolis la probabilidad de aceptación queda como

$$P_{12}^{acc} = \min \left[1, \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N e^{(-\beta U - \beta \delta PV)} \right]$$

O bien como una función exponencial, por motivos de precisión

$$P_{12}^{acc} = \exp \left[\min \left(0, N \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - \beta \delta U - \beta \delta PV \right) \right]$$

Entonces durante una simulación por computadora primero **se verifica la aceptación o rechazo del movimiento al azar de las partículas**

Posteriormente **se verifica la aceptación o rechazo de la variación en el volumen de la caja de simulación**

Potenciales de interacción

Esfera dura

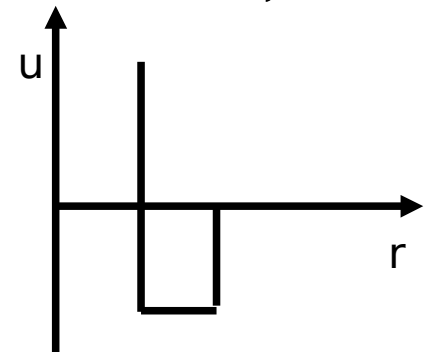
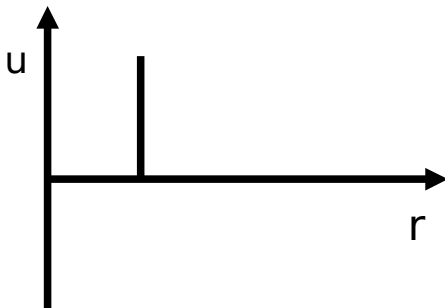
$$u(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma \\ 0, & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases}$$

Lennard-Jones

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Pozo cuadrado

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon, & \text{si } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases}$$



Presión a partir de un potencial discontinuo

Ecuación de estado de Carnahan-Starling

N.F. Carnahan and K.E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres" Journal of Chemical Physics 51 (1969) pp. 635--636.

Z es el factor de compresibilidad

p es la presión

V es el volumen

N es el numero de átomos

K_B es la constante de Boltzmann

T es la temperatura absoluta

η es la fracción de empaquetamiento

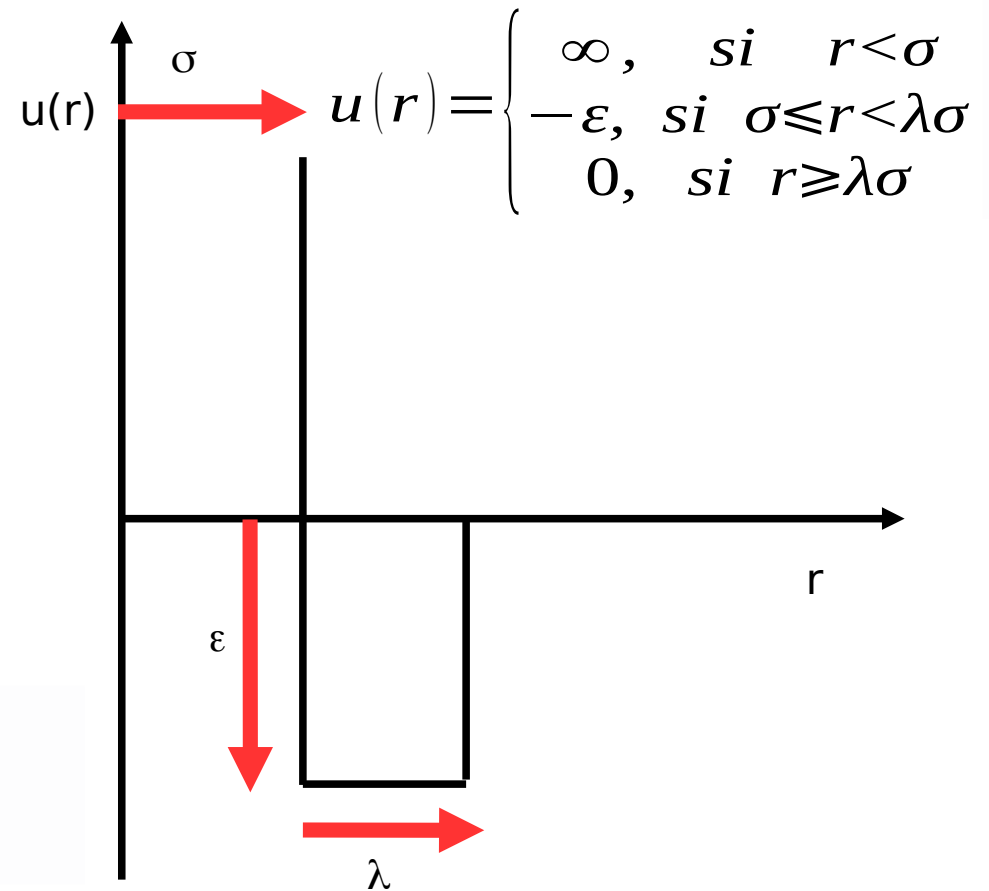
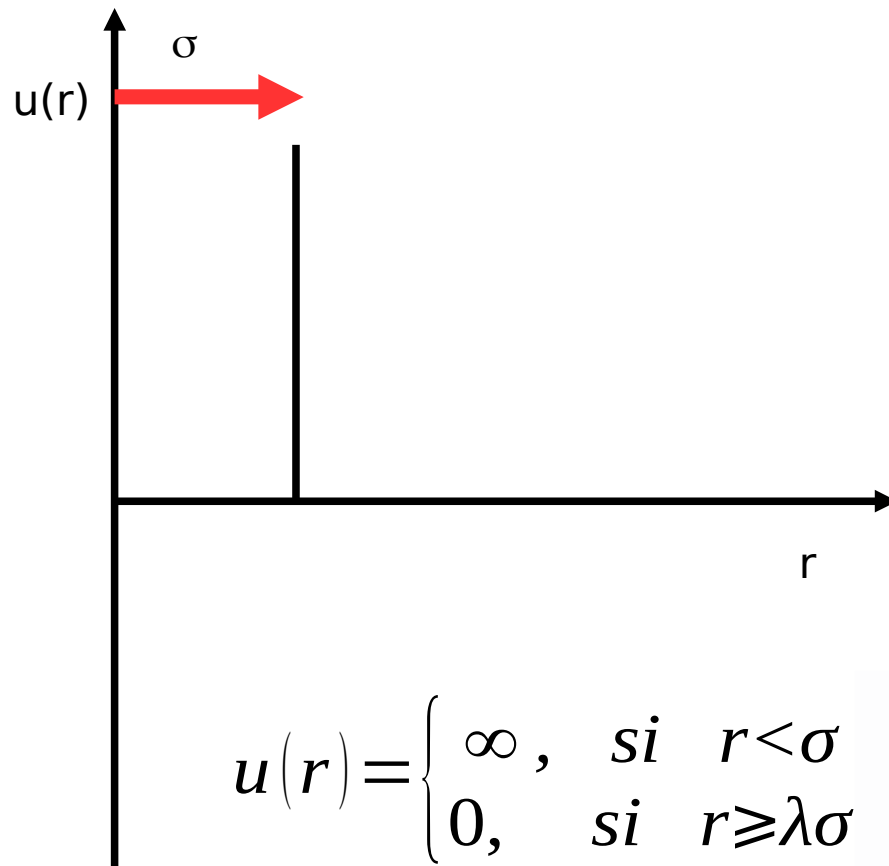
σ es el diámetros de esfera dura

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

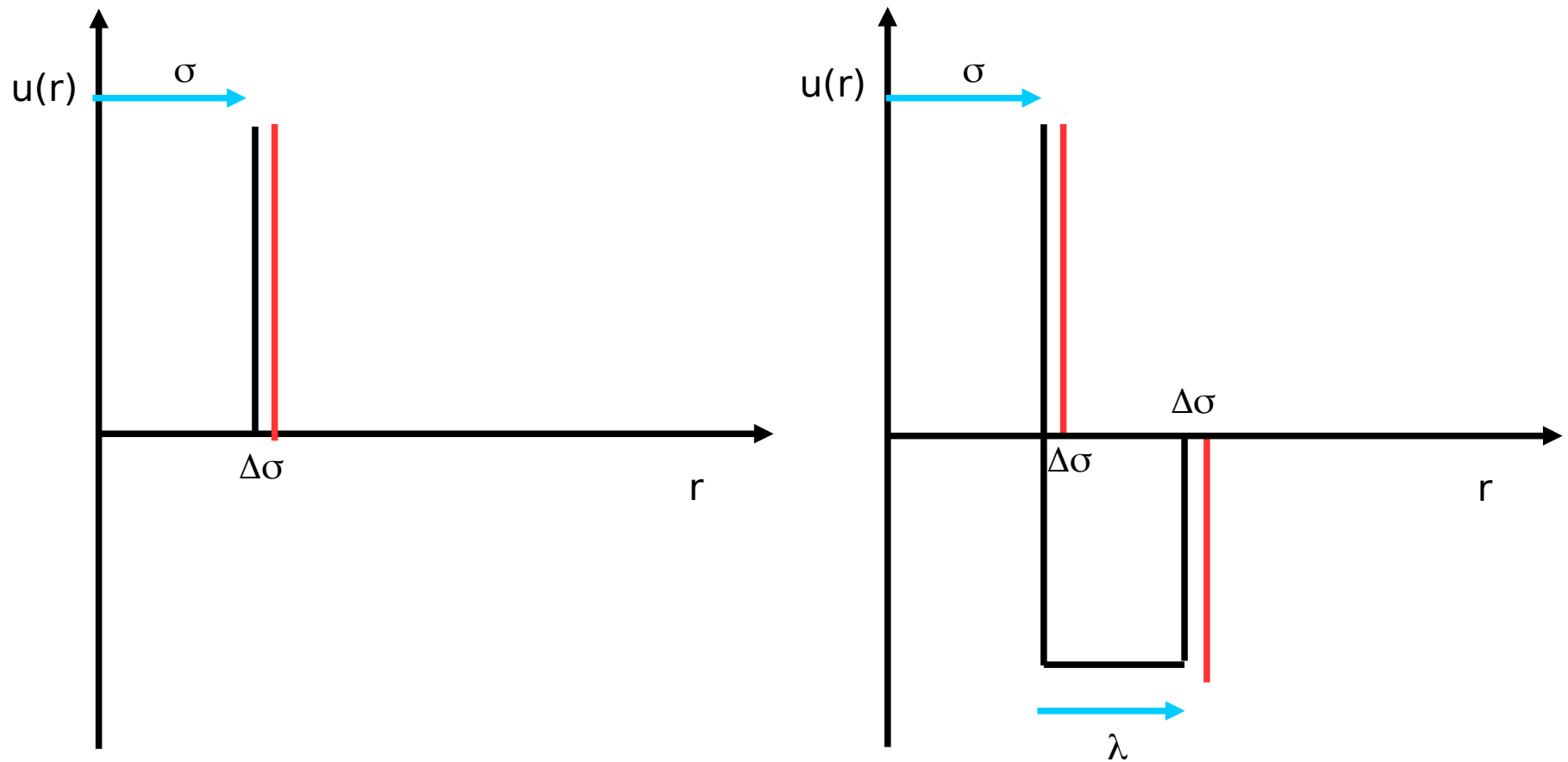
$$Z = \frac{pV}{NK_B T}$$

$$\eta = \frac{\pi N \sigma^3}{6 V}$$

Calcular la presión de fluidos cuyos átomos interactúan mediante potenciales discontinuos



Calcular la presión de fluidos cuyos átomos interactúan mediante potenciales discontinuos



Calcular la presión de fluidos cuyos átomos interactúan mediante potenciales discontinuos

$$P_{zz} = \rho k_B T + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N z_{ij} F(z)_{ij}$$

Donde $z_{ij} = z_i - z_j$, siendo z_i la coordenada z del átomo i

$$F(z)_{ij} = \frac{-du(r)}{dr} \frac{z_{ij}}{r}$$

La fuerza, F , del potencial discontinuo es calculada en cada discontinuidad como

$$\frac{du(r)}{dr} = -k_B T \delta(r - \sigma)$$

La función delta se estima mediante la función escalón $\Theta(x)$

$$\delta(r - \sigma) = \frac{\Theta(r - \sigma) - \Theta(r - [\sigma + \Delta\sigma])}{\Delta\sigma}$$

Esta aproximación es válida cuando $\Delta\sigma \rightarrow 0$

M. González-Melchor, A. Trokhymchuk, J. Alejandre, J. Chem. Phys. 115 (2001) 3862
P. Orea, Y. Duda, J. Alejandre, J. Chem. Phys. 118 (2003) 5635

En general tendremos la contribución a la presión de n-discontinuidades

$$P_{zz} = \rho k_B T + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N z_{ij} [F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + \dots]$$

Para el caso de una sola discontinuidad

$$P_{zz} = \rho k_B T - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N z_{ij} k_B T \left[\frac{\Theta(r - \sigma) - \Theta(r - [\sigma + \Delta\sigma])}{\Delta\sigma} \right]$$

Se asignan valores cada vez mas pequeños de $\Delta\sigma$

