

# Simulaciones computacionales en sistemas de materia condensada

Dr. D. A. Oviedo  
(o.a.oviedo@unc.edu.ar)

Martes 3/12/2020



## Simulaciones computacionales en sistemas de materia condensada

Desde materiales hasta sistemas biológicos

*Aprobado por Escuela de Posgrado (FCQ, UNC)*

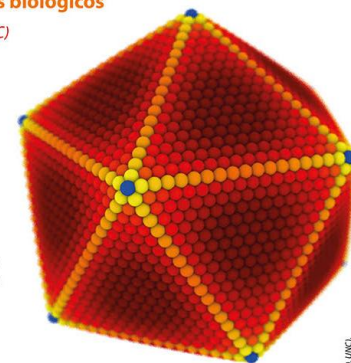
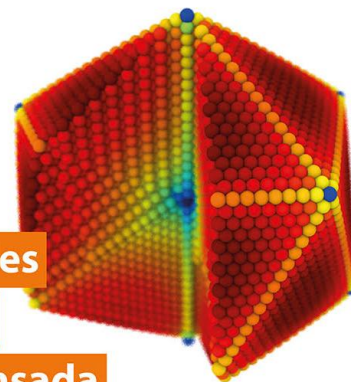
**2 al 13 de diciembre de 2019. De 9 a 13 horas.**  
**Gabinete de Computación, 2º piso, Edificio Ciencias I. FCQ (UNC).**

**Director:** Dr. Marcelo Mariscal (FCQ, UNC).

**Destinado a:** estudiantes de Doctorado en Ciencias Químicas y afines.

**Organiza:** Departamento de Química Teórica y Computacional (FCQ, UNC)

**Consultas:** marcelo.mariscal@unc.edu.ar

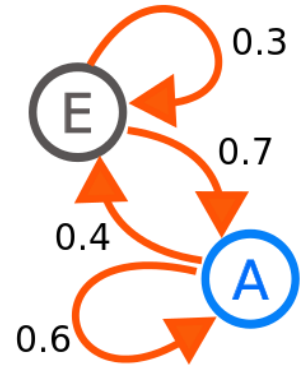


FCQ UNC

# 1. Repaso. Cadena de Markov

Es una secuencia de variables aleatorias, que satisfacen dos condiciones:

- a) El resultado de cada intento pertenece a un conjunto finito de resultados,  $M$ . El dominio de estas variables es llamado espacio estado.
- b) El resultado de cada intento depende solo del estado que inmediatamente lo precede.



# 1. Repaso. Cadena de Markov

$$p_{ij} = P(X_n = j | X_{n-1} = i) \longrightarrow \text{Probabilidad de transición}$$

- ➡ Donde  $i$  y  $j$  representan dos estados dentro del espacio de estados,  $m$ .
- ➡ En cada paso, ocurre la transición a cualquier estado, pero solamente a uno de ellos, es decir son mutuamente excluyente.
- ➡  $p_{ij} > 0$
- ➡  $\sum_{i=1}^m p_{ij} = 1$

# 1. Repaso. Cadena de Markov

$$\Pi = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \cdots p_{1m} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \cdots p_{2m} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & \cdots p_{3m} \\ \cdots & & & \\ p_{m1} & p_{m2} & p_{m3} & \cdots p_{mm} \end{bmatrix}$$



Matriz de probabilidad de transición, que vincula todas las transiciones entre los  $m$  estados

# 1. Repaso. Cadena de Markov

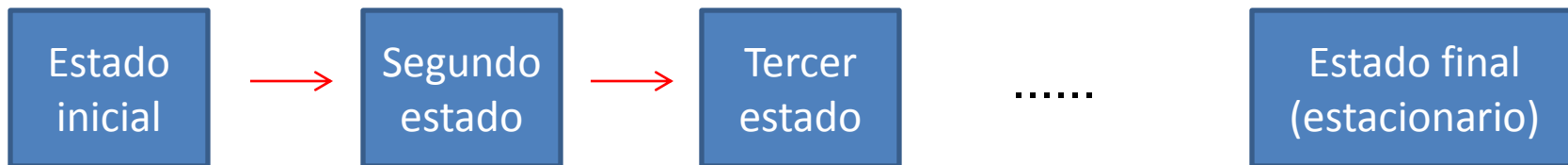
Transición de  $n$  estados

$$\rho^n = \rho \Pi^{(n)}$$

Aplicación  $n$  veces (potencia) de la matriz de probabilidad de transición

Vector de probabilidad en el estado  $n$

Vector de probabilidad en el estado *inicial*



# 1. Repaso. Cadena de Markov

## Ejemplo

$$\Pi = \begin{matrix} & \begin{matrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{C} \end{matrix} \\ \begin{matrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0.6 & 0.2 & 0.2 \\ 0.3 & 0.5 & 0.2 \\ 0.3 & 0.3 & 0.4 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Matriz de probabilidad de transición, que representa la probabilidad de permanencia y cambio (por día) entre tres compañías de servicios de internet.

El estado inicial es:  $\rho^0 = \begin{matrix} & \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{C} \\ \mathbf{A} & 0.40 & 0.25 & 0.35 \end{matrix}$   
Cual será el estado del sistema a los 50 días?

$$\rho^{50} = \rho^0 \Pi^{(50)}$$

# 1. Repaso. Cadena de Markov

## Ejemplo

$$\begin{bmatrix} 0.6 & 0.2 & 0.2 \\ 0.3 & 0.5 & 0.2 \\ 0.3 & 0.3 & 0.4 \end{bmatrix}^{50} = \begin{bmatrix} 0.428 & 0.321 & 0.25 \\ 0.428 & 0.321 & 0.25 \\ 0.428 & 0.321 & 0.25 \end{bmatrix}$$

$$\rho^{50} = \begin{bmatrix} 0.40 & 0.25 & 0.35 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.428 & 0.321 & 0.25 \\ 0.428 & 0.321 & 0.25 \\ 0.428 & 0.321 & 0.25 \end{bmatrix}$$

Estado final  
(estacionario)



$$\rho^{50} = \begin{bmatrix} 0.428 & 0.321 & 0.25 \end{bmatrix}$$

$$\rho^{100} = \begin{bmatrix} 0.428 & 0.321 & 0.25 \end{bmatrix}$$



Independiente del  
estado inicial y del  
tiempo

## 2. Otros temas necesarios de repasar antes ...

### **Generación de números aleatorios**

(uniformemente distribuido entre 0 y 1)



### 3. Método de Monte Carlo

Es un método estadístico numérico, usado para aproximar expresiones matemáticas complejas y costosas de evaluar con exactitud.

El método se llamó así en referencia al Casino de Montecarlo (Mónaco) por ser “la capital del juego de azar”, al ser la ruleta un generador simple de números aleatorios.

El nombre y el desarrollo sistemático de los métodos de Montecarlo datan aproximadamente de 1944 y se mejoraron enormemente con el desarrollo de la computadora.



John von Neumann  
1903-1957  
Matemático



### 3. Método de Monte Carlo

En general para integrales unidimensionales pueden usarse otros métodos numéricos más optimizados. Pero el MMC es, sin embargo, muy útil para integraciones multidimensionales.

La idea esencial es no evaluar el integrando en todos y cada uno de los puntos de cuadratura, sino en una muestra aleatoria representativa de las abscisas [1].

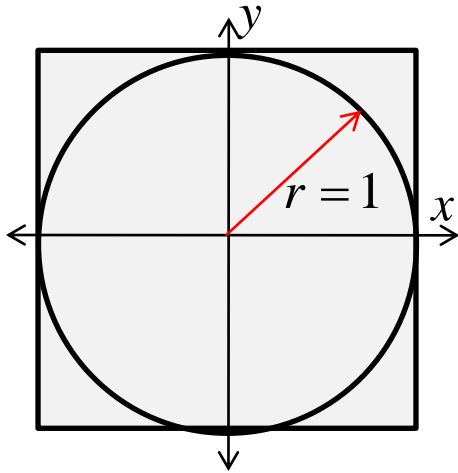
Del punto de vista formal, un cálculo de MMC no es otra cosa que una integración [2].

[1] Leiva, Del Pópolo, Paz. Apuntes de Métodos Computacionales 2017

[2] M. Valenti. El método de Monte Carlo en Física Médica. 2017

## 3.1. Método de Monte Carlo

### Método de aceptación/rechazo



$$A_1 = \pi r^2 \quad A_2 = r^2$$



$$\frac{A_1}{A_2} = \pi$$

$\hat{A}_1$  = área de la circunferencia

$\hat{A}_2$  = área del cuadrado

$N$  = puntos que bajo la curva

$M$  = puntos totales



$$\frac{\hat{A}_1}{\hat{A}_2} = \frac{N}{M}$$

Ir a Excel



## 3.1. Método de Monte Carlo

### Método de aceptación/rechazo

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{N}{M} = \pi$$

$\hat{A}_1$  = área de la circunferencia

$\hat{A}_2$  = área del cuadrado

N = puntos que bajo la curva

M = puntos totales

### Código para evaluar Pi

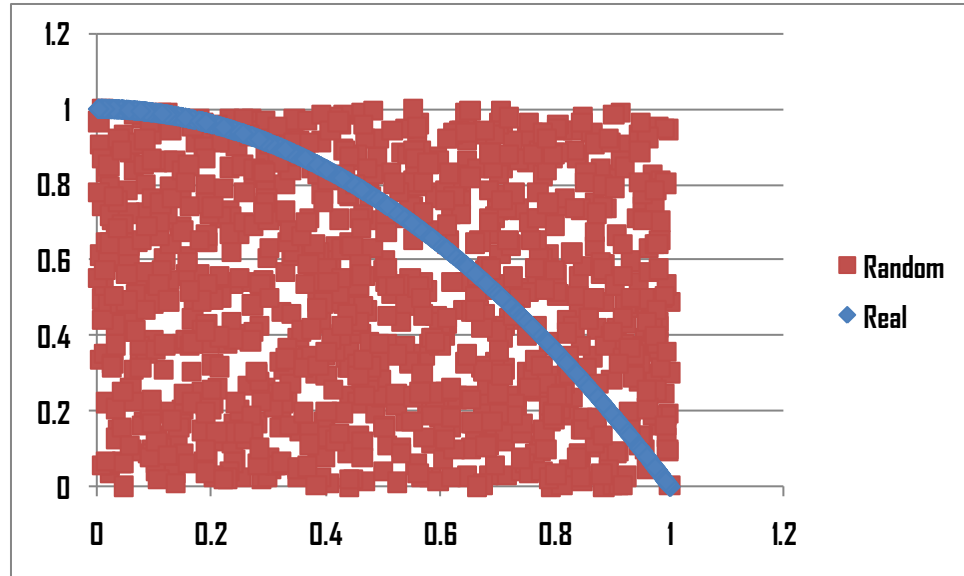
```
DOUBLE PRECISION rand, sumsq, pi, tries
OPEN(unit=6,file='EstimacionPI.dat')
notries=1000000                                ! # de muestras
sumsq=0.0; np=0                                ! inicializacion de scorings
DO 100 i=1,notries
    c1=rand(i)                                ! rand generador # random
    c2=rand()
    c3=rand()
    !      x2=x/(x+1)
    !      y2=y/(y+1)
    !      write(*,*)x2,y2
    xx=c3**2
    yy=c2**2
    R=sqrt(xx+yy)
    !      write(*,*)R
    IF (R .LE. 1.0) THEN
        np = np + 1
        sumsq = sumsq + 1.0
        !write(*,*)R,np
    ENDIF
    !      write(*,*)c2,c3,R,np
100 CONTINUE
tries=FLOAT(notries); pi=FLOAT(np)/tries
!      write(*,*)pi
stdev = SQRT((sumsq/tries-pi**2)/tries)
WRITE(6,14)notries,pi*4.0d0,stdev*4.0d0
14 FORMAT (1x, 'notries : ',i10,' pi: ',f10.6,' std dev : ',f10.6)
STOP
END
```

## 3.1. Método de Monte Carlo

### Método de aceptación/rechazo

$$A = \int_0^1 (1 - x^2) dx$$

$$A = \frac{2}{3}$$



Ir a Excel



## 3.2. Método de Monte Carlo

Ir a Excel



### Método de exploración

Un amigo le propone el siguiente juego:

1. Ud. lanza dos dados (sin alterar).
2. Si el resultado de los dos dados es igual (por ejemplo, caen dos "unos" o dos "seises") Ud. gana.
3. Su amigo le pagará \$100 multiplicados por el producto de puntos (por ejemplo, si caen dos "unos" le pagará \$100; si caen dos "seises" le pagará \$3.600)
4. Si el resultado de los dos dados es diferente usted le paga a su amigo \$200

## 3.2. Método de Monte Carlo



### Método de exploración

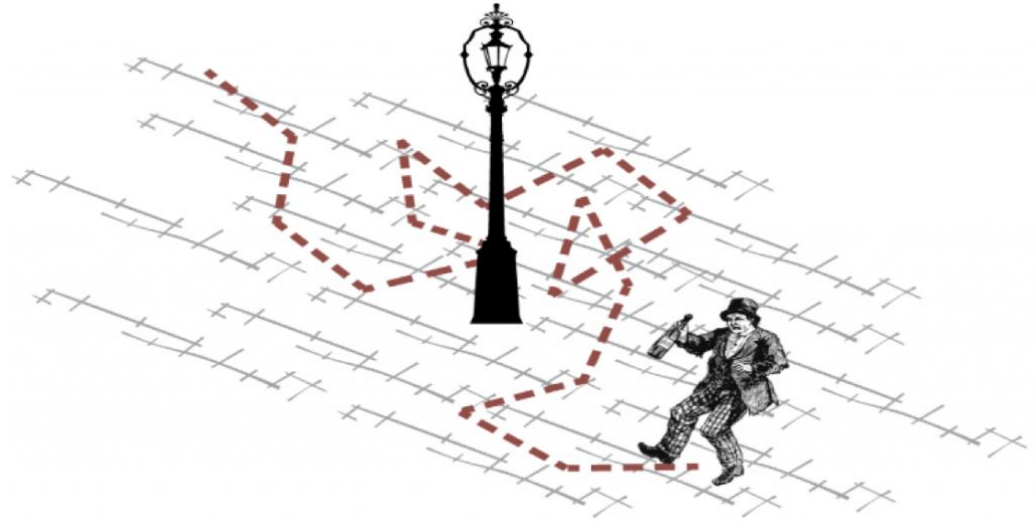
#### Apalancamiento

1. Usted tiene \$10.000 para invertir
2. El instrumento al cual invertirá es el sp500
3. Se puede suponer que el rendimiento anual del sp500 tiene una distribución normal, con media 0.12 y desviación estándar 0.20.
4. Su bróker, le ofrece un préstamo del 20% de su inversión a una tasa del 5% anual.
5. Si le interesa maximizar el rendimiento esperado, cuanto debe pedir prestado?

## 3.2. Método de Monte Carlo

### Caminatas aleatorias

Proceso aleatorio donde el estado en cierto instante depende solo de un estado en algún instante previo y alguna variable aleatoria que determina su subsecuente dirección y la longitud de paso.



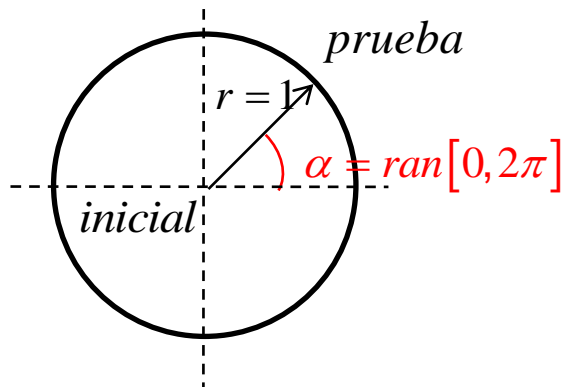


## 3.2. Método de Monte Carlo

Ir a Excel

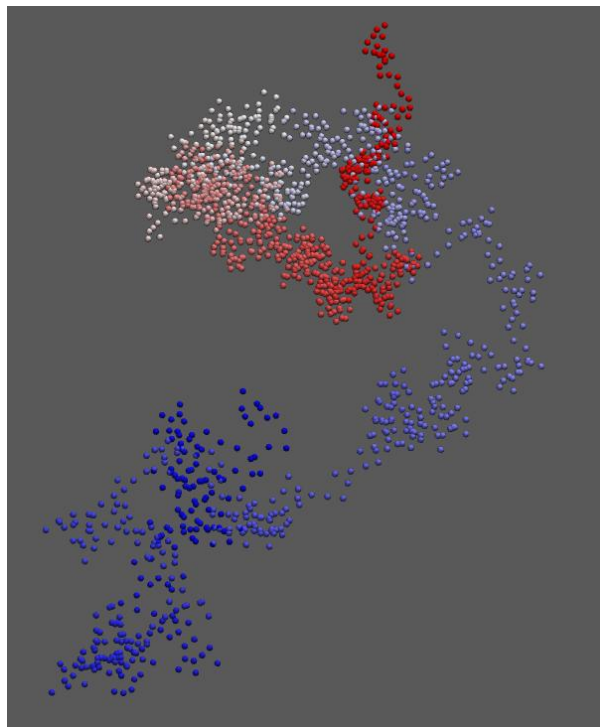


### Caminata aleatoria, en un plano



¿ Cómo es la probabilidad  $\rho$  de cada estado?

¿ Cómo es la pinta de  $\Pi_{ij}$  ?



### Caminatas aleatorias

Inicia en rojo,  
culmina en azul.

Caminata sobre  
una superficie 2D  
plana.

## 3.2. Método de Monte Carlo

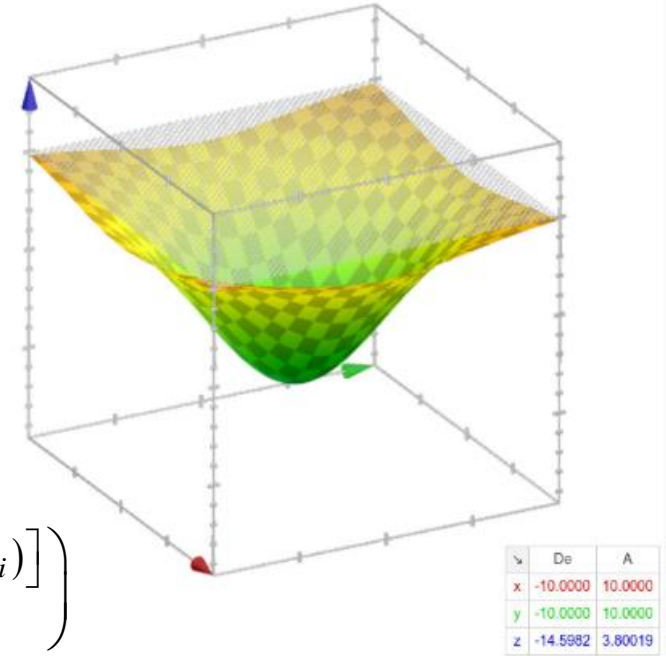
### Caminata aleatoria

Hacemos que el caminante aleatorio, no "camine" sobre una superficie plana, sino que sobre un "terreno con pendientes".

¿ Cómo es la probabilidad  $\rho$  de cada estado?

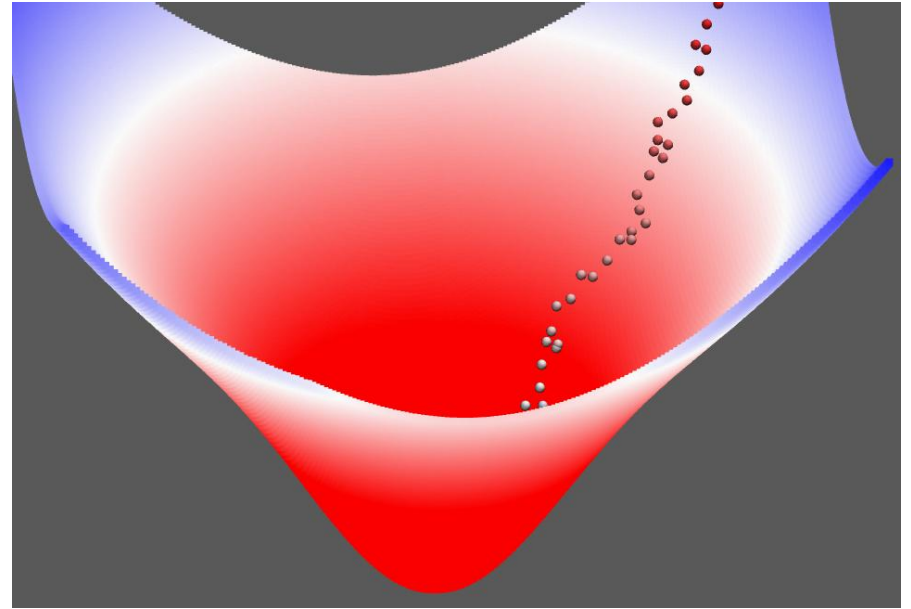
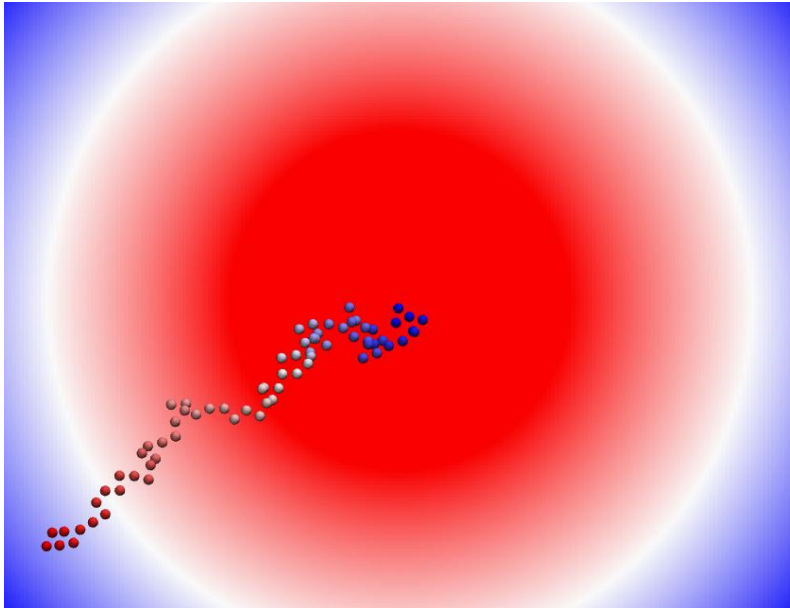
¿ Cómo es la pinta de  $\Pi_{ij}$  ?

$$\rho = \frac{e^{-\kappa f(x,y)}}{\int e^{-\kappa f(x,y)} dx dy} \quad \Pi_{ij} = \min \left( 1, e^{-\kappa [f(x_j, y_j) - f(x_i, y_i)]} \right)$$



## 3.2. Método de Monte Carlo

### Caminata aleatoria



## 3.2. Método de Monte Carlo

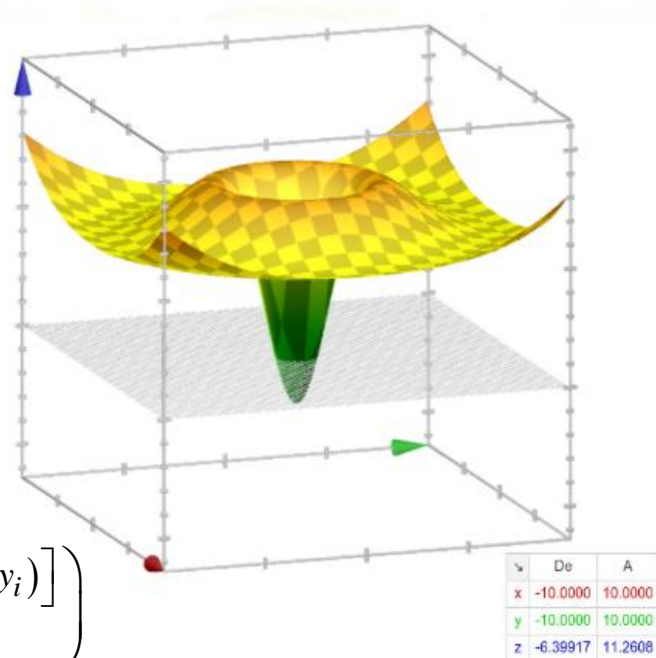
### Caminata aleatoria

Hacemos que el caminante aleatorio, "camine" sobre una superficie un poco mas compleja.

¿ Cómo es la probabilidad  $\rho$  de cada estado?

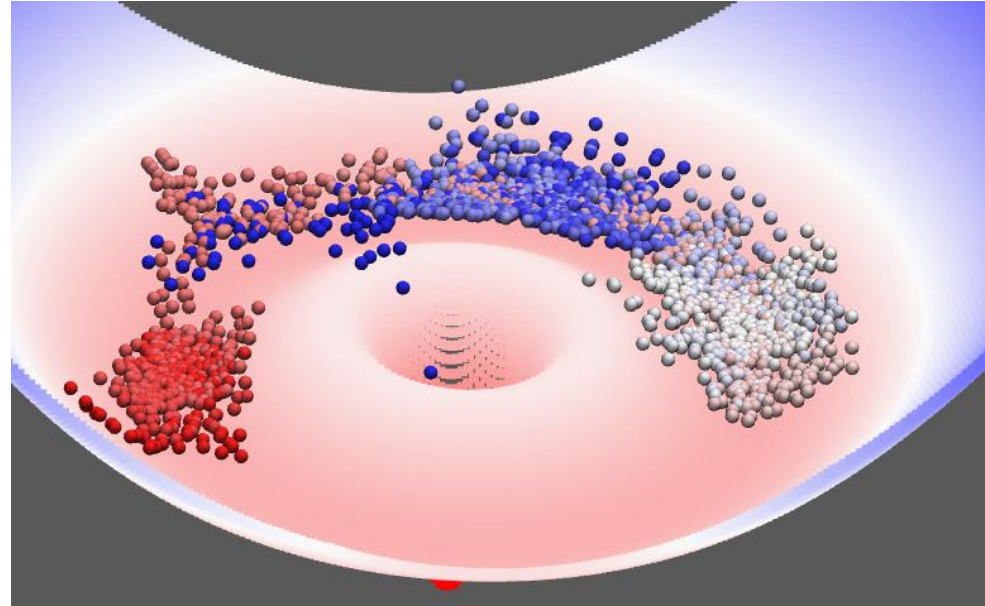
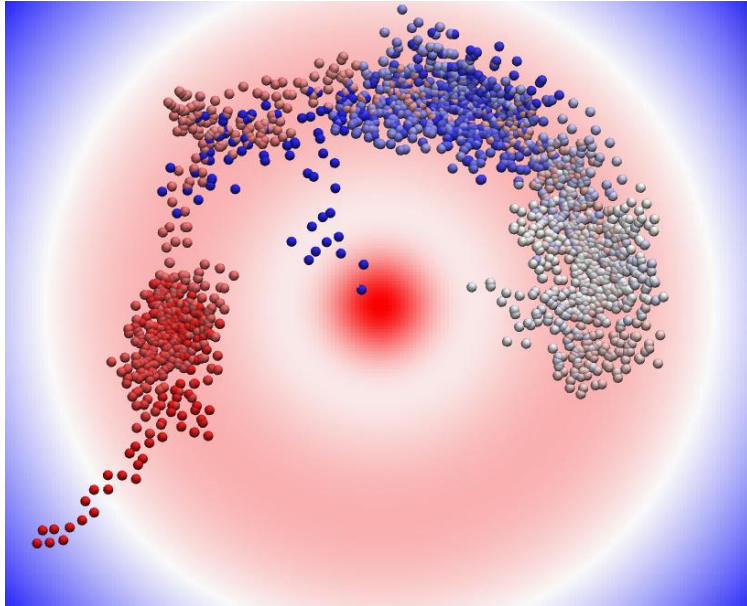
¿ Cómo es la pinta de  $\Pi_{ij}$  ?

$$\rho = \frac{e^{-\kappa f(x,y)}}{\int e^{-\kappa f(x,y)} dx dy} \quad \Pi_{ij} = \min \left( 1, e^{-\kappa [f(x_j, y_j) - f(x_i, y_i)]} \right)$$



## 3.2. Método de Monte Carlo

### Caminata aleatoria

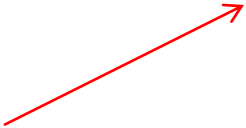


# **¿Porqué una cadena de Markov es importante para Monte Carlo, Mecánica Estadística y Materia Condensada?**

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

### De la Mecánica Estadística

Función de partición canónica clásica


$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta H(r, p)] dr dp \quad \text{con } \beta = (k_B T)^{-1}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $N$  es el número de partículas,  $r$  y  $p$  denotan el vector de coordenadas y momentos de cada partícula.

La integral implica considerar todos los estados compatibles con  $N$ ,  $V$  y  $T$ .

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

### De la Mecánica Estadística

Separando en el hamiltoniano las partes dependiente de  $r$  y  $p$ ,  
e integrando para los momentos:

$$Q(N, V, T) = \left[ \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \right] \int \frac{\exp[-\beta U(r)]}{V^N} dr$$

$$\text{donde } \Lambda = \left[ \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right]$$

Integral  
configuracional

### Cadena de Markov



Dominio: espacio  
estado

Los estados son  
autoexcluyentes



## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

### De la Mecánica Estadística

Definición del valor medio de una cantidad genérica " $Y$ ".

$$\langle Y \rangle = \left[ \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \right] \int Y(r) \frac{\exp[-\beta U(r)]}{Q(N, V, T)} dr$$

Probabilidad  
del estado

$$\rho(N, V, T) = \frac{\exp[-\beta U(r)]}{\int \exp[-\beta U(r)] dr}$$

### Cadena de Markov

Probabilidad del  
estado

La suma de las  
probabilidades de  
encontrar el sistema  
en al menos un estado  
es unitario.

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

### **Objetivo:**

Estimar valores medios de magnitudes, usando ecuaciones derivadas de la Mecánica Estadística, a partir de un muestreo.

### **Concepto:**

La idea de la técnica de Monte Carlo, aplicada a la materia condensada, es generar una secuencia de estados, donde cada uno de estos, tendrán una probabilidad proporcional a  $\rho(N, V, T)$ .

Tal sucesión de estados, se logra mediante la generación de una cadena de estados de Markov, con el propósito de llegar a una secuencia de estados de "equilibrio" y en a partir de ella, pesar estadísticamente la variable de interés.

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

En el estado estacionario:

$$\sum_i \rho_i \Pi_{ij} = \rho_j$$


Probabilidad de estar  
en el estado i

Probabilidad de estar en el  
estado j

Elemento de matriz que contiene la  
probabilidad de la transición i, j  
(Probabilidad de Boltzmann)

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

### Algoritmo de Metrópolis

$$\Pi_{ij} = \left\{ 1, \exp \left[ -\beta (U_j - U_i) \right] \right\}$$


Probabilidad de ir de i a j

Energía potencial del  
estado j

Energía potencial del  
estado i

$$\Pi_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} \Pi_{ij}$$

Probabilidad de quedarse en i

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

**Algoritmo de Metrópolis**, además cumple con el balance detallado (reversibilidad microscópica)

Probabilidad de estar  
en el estado  $i$



$$\rho_i \Pi_{ij} = \rho_j \Pi_{ji}$$



Elemento de matriz que  
contiene la probabilidad de  
la transición  $j$  hacia  $i$



Elemento de matriz que  
contiene la probabilidad de  
la transición  $i$  hacia  $j$



Probabilidad de estar en el  
estado  $j$

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

$$\Pi_{ij} = \left\{ 1, \exp\left[-\beta(U_j - U_i)\right] \right\}$$

**En cada paso de la simulación:**

1 - Se calcula la probabilidad de transición, calculando las energía configuracional

$$\exp\left[-\beta(U_j - U_i)\right]$$

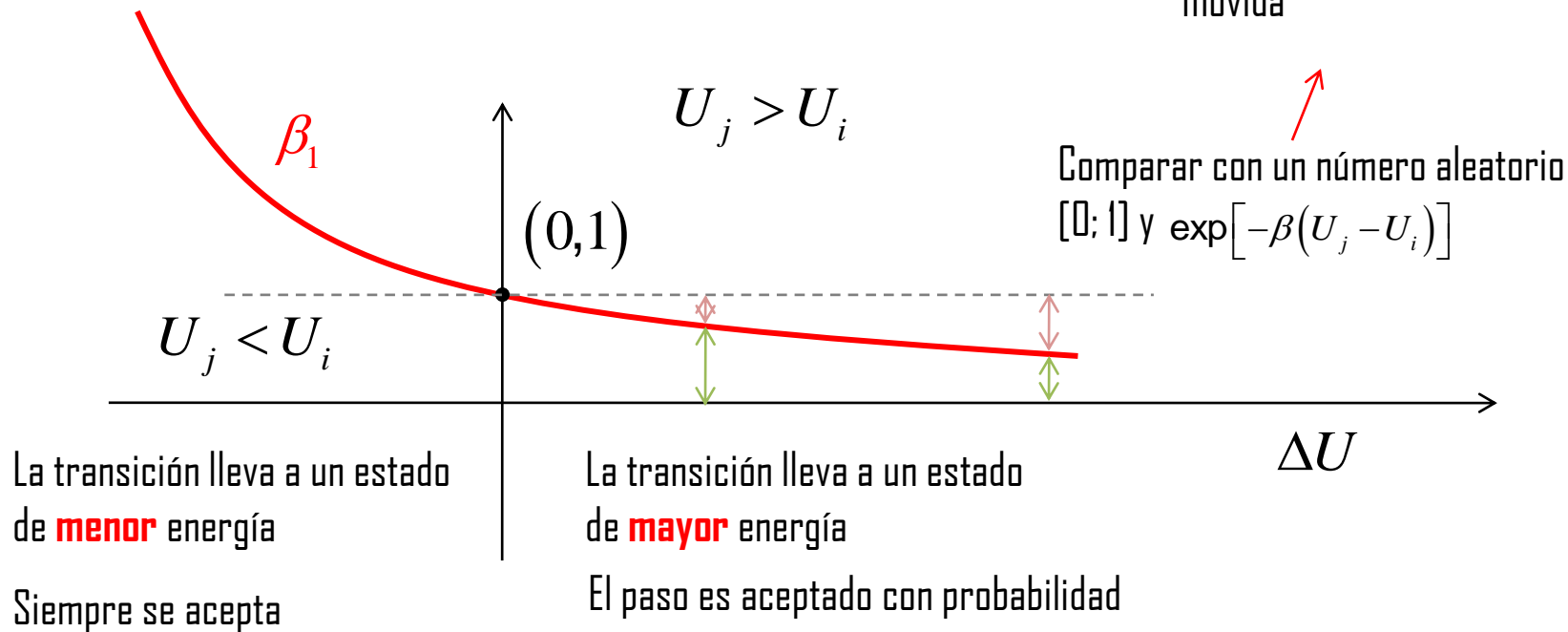
2 - Sorteo de un número aleatorio (0 y 1). *ran*

3 - Comparación entre ambas magnitudes.

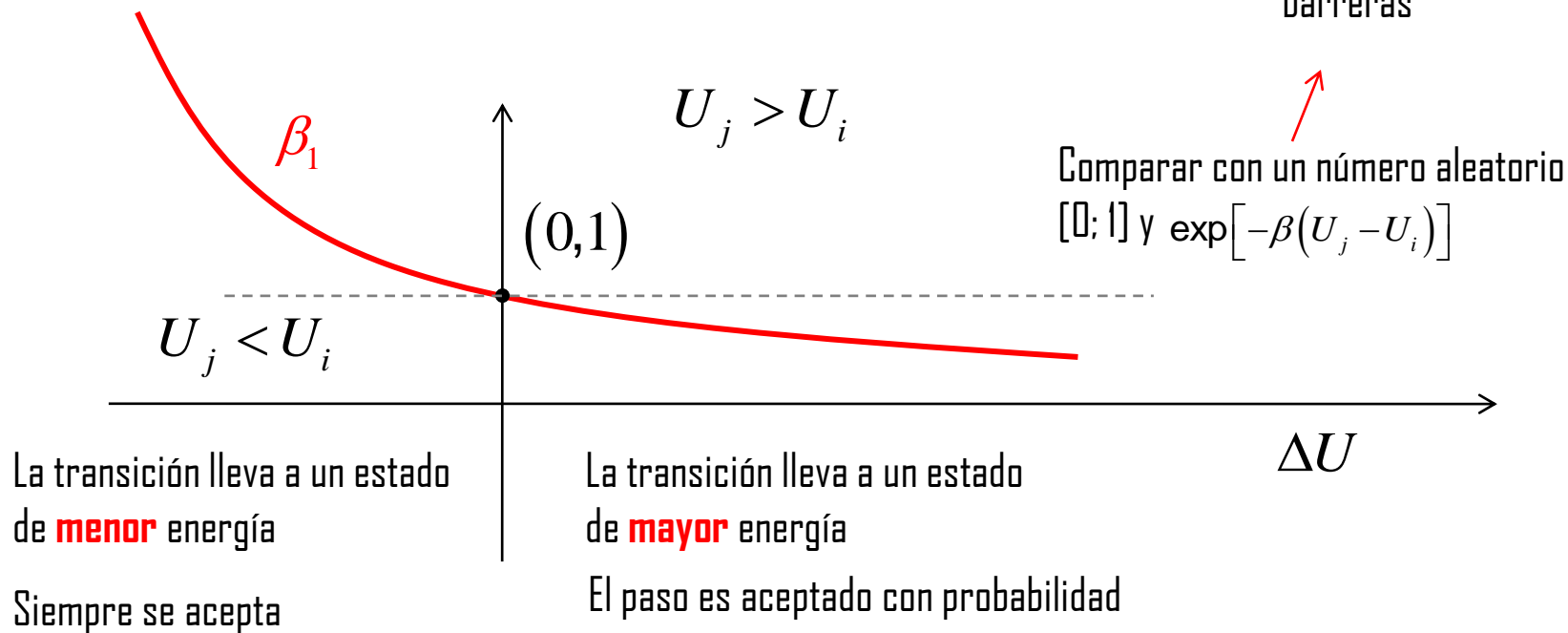
4 - Si  $ran < \exp\left[-\beta(U_j - U_i)\right]$  acepto la transición. De lo contrario se rechaza

## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

A medida que la diferencia es mas grande, menos probabilidad de aceptar la movida

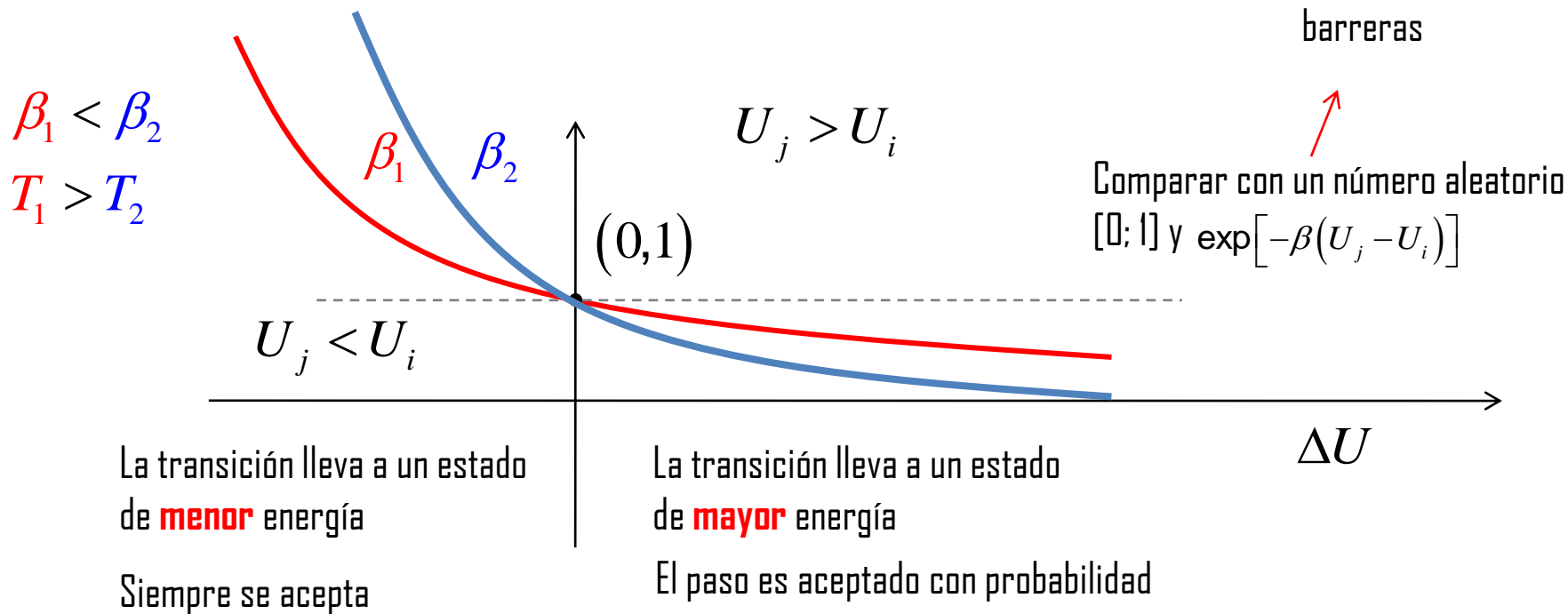


## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)





## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)



## 4. Ideas básicas del Método de Monte Carlo (MC)

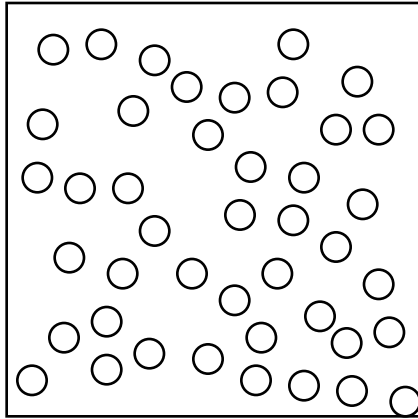
Una simulación computacional en MC implica:

- 1 – Parte de una configuración arbitraria  $\longrightarrow \rho_i$
- 2 – Nuevas configuraciones son generadas (Cadena de Markov)  $\longrightarrow \rho_j$   
donde la probabilidad de transición vendrá dada por  
el algoritmo de metrópolis
- 3 – Dejar evolucionar las configuraciones, hasta llegar a un estado estacionario
- 4 – Acumular y evaluar las magnitudes de interés

# Ensamble Canónico NVT

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

1. Se debe generar una nueva configuración, a partir de la inicial, que tenga el mismo volumen, temperatura y número de partículas.



$$N = 43$$

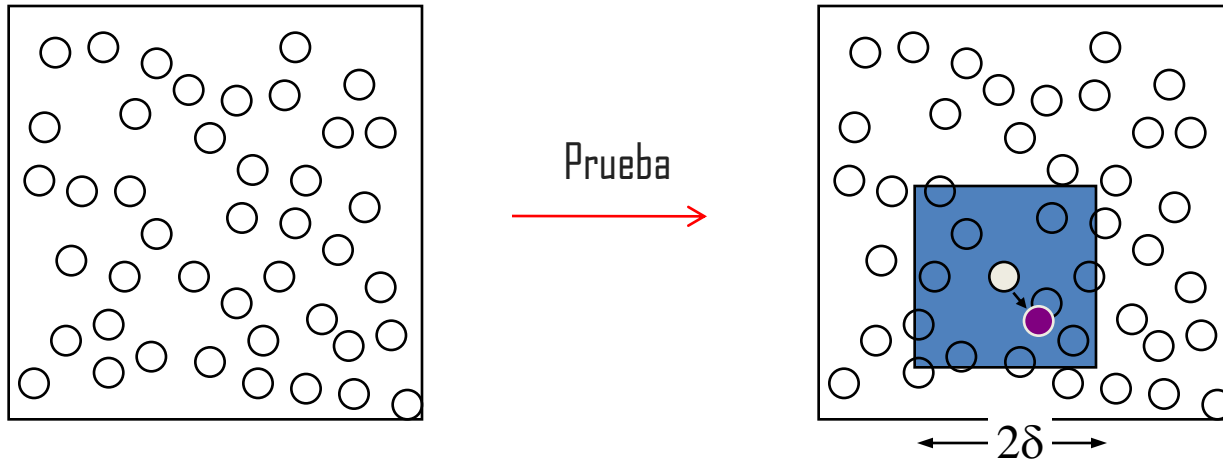
$$V = L_x L_y L_z$$

$$T = 300K$$

Esto debe responde al ensamble donde se quiere realizar la simulación

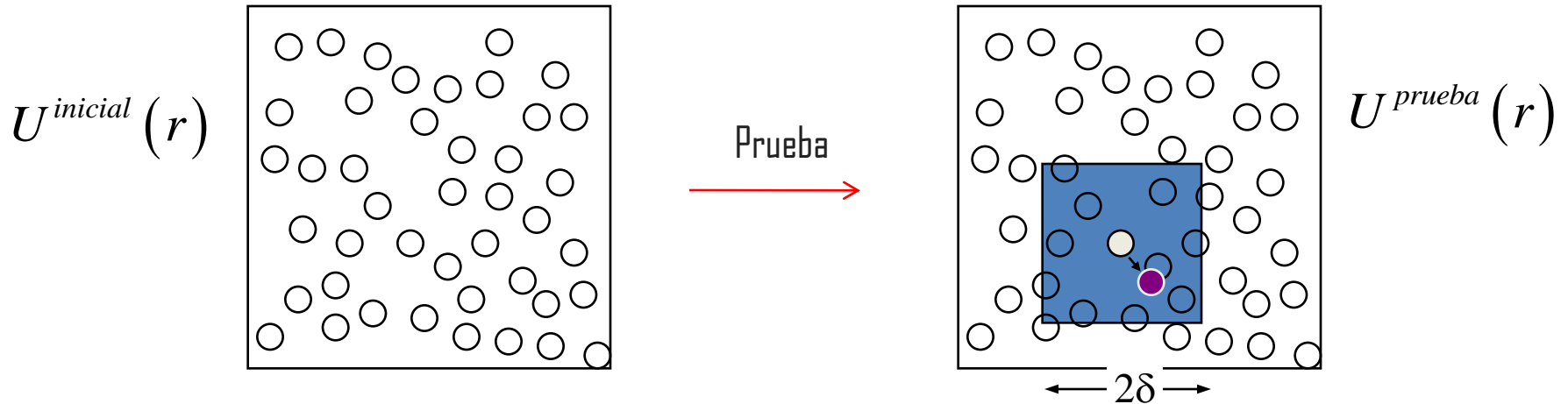
# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

2. desplazar un átomo seleccionado al azar a un punto elegido al azar, con probabilidad uniforme dentro de un volumen cúbico de borde  $2\delta$  centrado en la posición actual del átomo



# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

3. Calcular la energía configuracional de cada estado, para calcular la probabilidad de transición.



# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

4. Análisis de probabilidades de transición. Especificación detallada del movimiento de prueba y las probabilidades de transición.

Evento	Probabilidad
Selección una partícula	$1 / N$
Selección del espacio	$1 / (2\delta)^d$
Aceptar la movida	$\min(1, \chi)$

Probabilidad de transición  
hacia adelante:

$$\frac{1}{N} \times \frac{1}{v} \times \min(1, \chi)$$

Probabilidad de transición  
hacia atrás:

$$\frac{1}{N} \times \frac{1}{v} \times \min(1, \frac{1}{\chi})$$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\rho^{inicial} H^{inicial \rightarrow prueba} = \rho^{prueba} H^{prueba \rightarrow inicial}$$

Diagram illustrating the detailed balance equation for a Markov chain, showing the relationship between the probability of being in a state and the probability of transitioning between states.

<p>Probabilidad de estar en el estado inicial</p> $\frac{1}{Q} e^{-\beta U^{inicial}}$	<p>Probabilidad de transición hacia adelante</p> $\frac{1}{N} \times \frac{1}{v} \times \min(1, \chi)$	<p>Probabilidad de estar en el estado de prueba</p> $\frac{1}{Q} e^{-\beta U^{prueba}}$	<p>Probabilidad de transición hacia atrás</p> $\frac{1}{N} \times \frac{1}{v} \times \min(1, \frac{1}{\chi})$
--	--	---	---



# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\frac{e^{-\beta U^{inicial}}}{Q} \left[ \frac{1}{N} \times \frac{1}{v} \times \min(1, \chi) \right] = \frac{e^{-\beta U^{prueba}}}{Q} \left[ \frac{1}{N} \times \frac{1}{v} \times \min(1, \frac{1}{\chi}) \right]$$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\frac{e^{-\beta U^{inicial}}}{\cancel{Q}} \left[ \cancel{\frac{1}{N}} \times \cancel{\frac{1}{v}} \times \min(1, \chi) \right] = \frac{e^{-\beta U^{prueba}}}{\cancel{Q}} \left[ \cancel{\frac{1}{N}} \times \cancel{\frac{1}{v}} \times \min(1, \frac{1}{\chi}) \right]$$

$$e^{-\beta U^{inicial}} \chi = e^{-\beta U^{prueba}}$$

$$\chi = e^{-\beta(U^{prueba} - U^{inicial})}$$

Probabilidad de  
aceptar

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

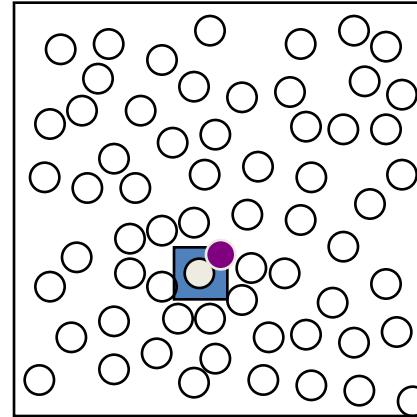
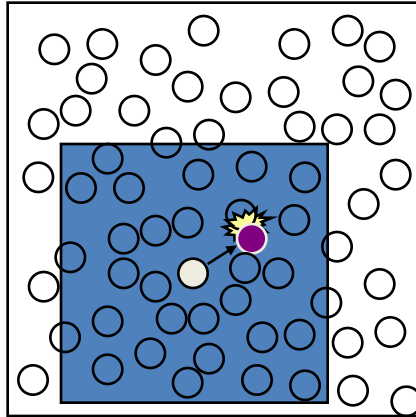
$$\chi = e^{-\beta(U^{prueba} - U^{inicial})}$$

Es independiente de volumen seleccionado para la transición.  
No contiene a la función de partición.

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

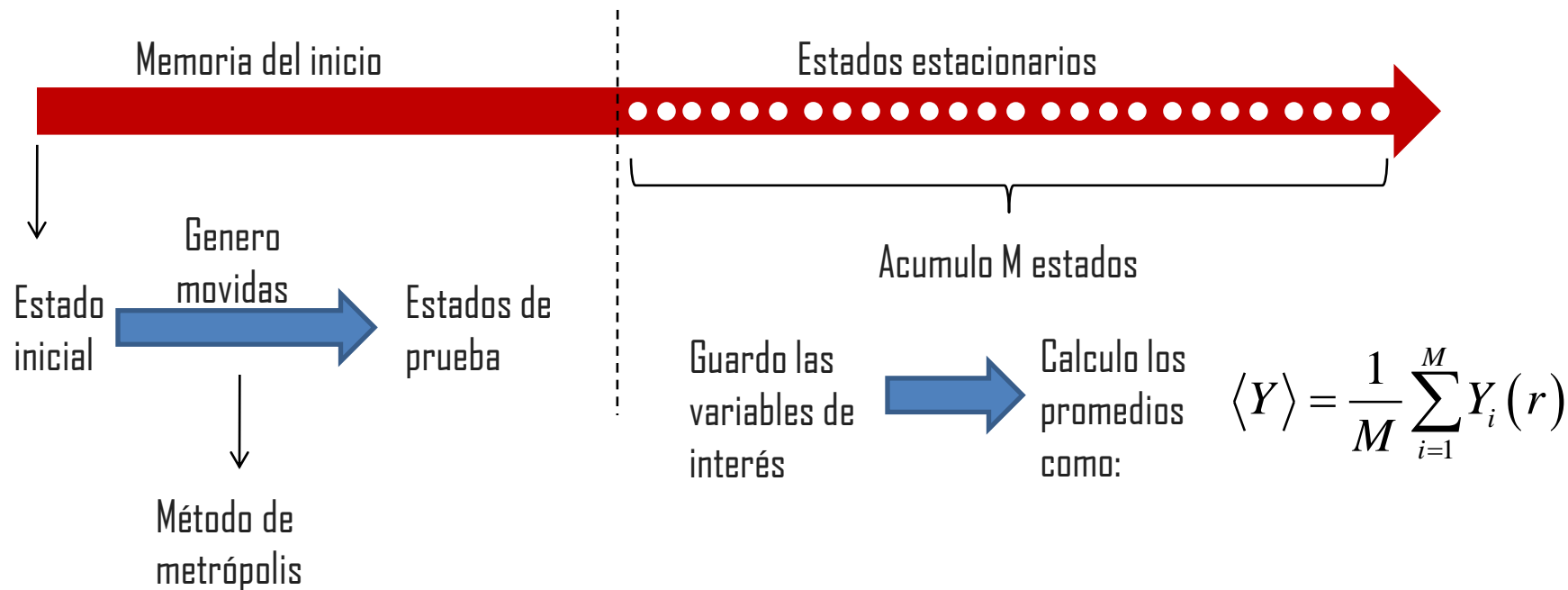
6. El volumen se ajusta para que el criterio de aceptación de las pruebas de desplazamiento sea del orden del 50%.

Un paso grande  
conduce a una menor  
aceptación pero a  
movimientos más  
grandes



Pequeño paso  
conduce a menos  
movimiento pero  
más aceptación !

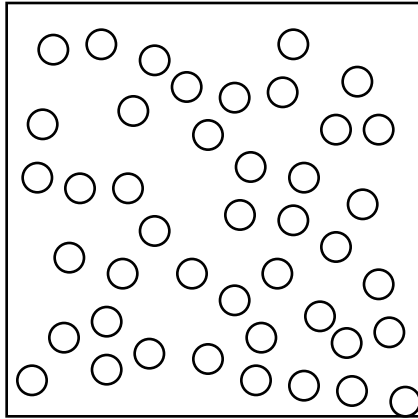
# Trayectoria de MC – Cadena de Markov



# Ensamble Isotérmico-isobárico NPT

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

1. Se debe generar una nueva configuración, a partir de la inicial, que tenga la misma presión, temperatura y número de partículas.



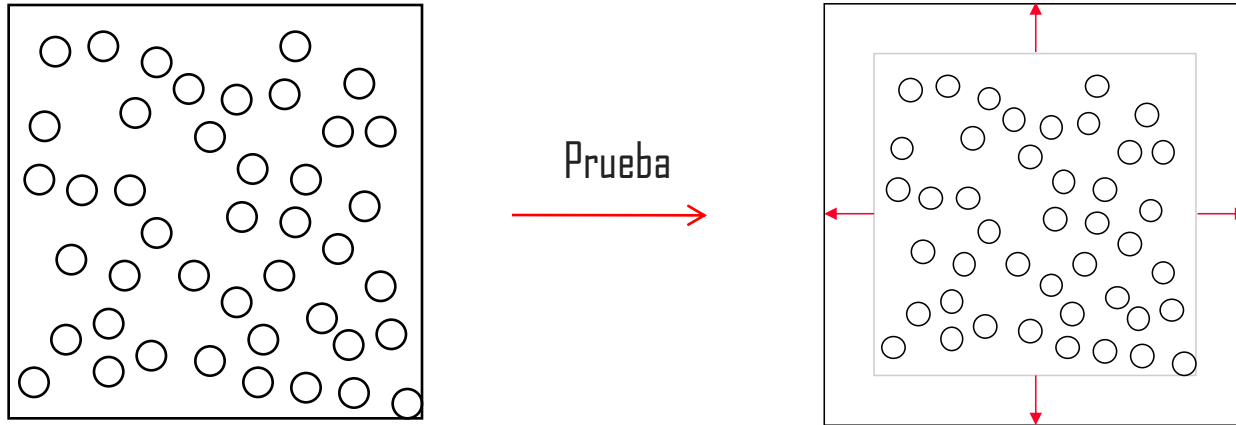
$$N = 43$$

$$P = 1atm$$

$$T = 300K$$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

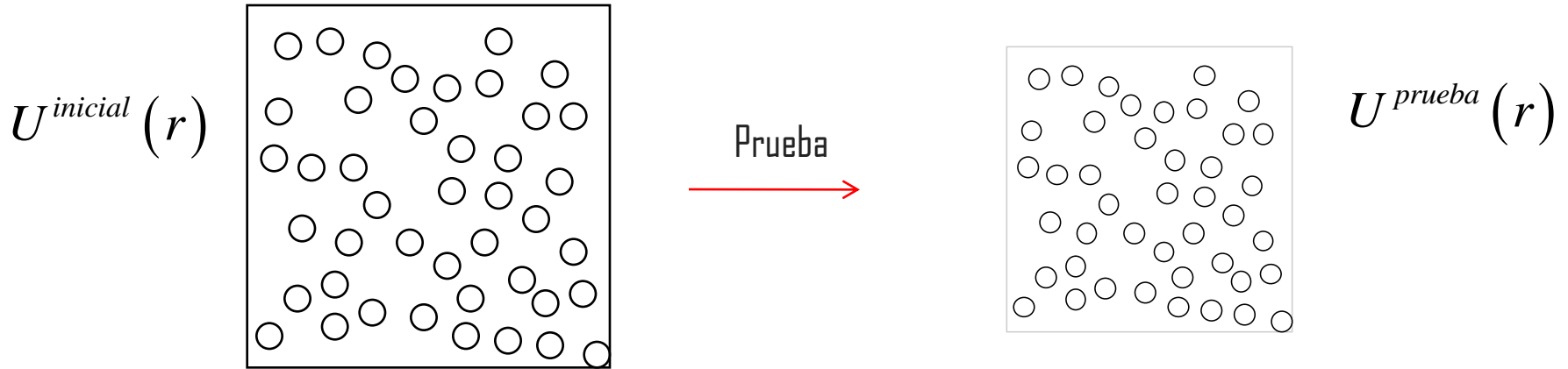
2. aumentar o disminuir el volumen total del sistema, reescalando las posiciones, respecto del centro de masa de las partículas, en proporción a la escala lineal del volumen





# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

3. Calcular la energía configuracional de cada estado, para calcular la probabilidad de transición.



# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

4. Análisis de probabilidades de transición. Especificación detallada del movimiento de prueba y las probabilidades de transición.

Evento	Probabilidad
Selección del volumen	$1 / (2\delta V)$
Aceptar la movida	$\min(1, \chi)$

Probabilidad de transición  
hacia adelante:

$$\frac{1}{2\delta V} \times \min(1, \chi)$$

Probabilidad de transición  
hacia atrás:

$$\frac{1}{2\delta V} \times \min(1, \frac{1}{\chi})$$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\begin{array}{ccccccc}
 \rho^{inicial} & H^{inicial \rightarrow prueba} & = & \rho^{prueba} & H^{prueba \rightarrow inicial} \\
 \nwarrow & \downarrow & & \downarrow & \searrow \\
 \text{Probabilidad de} & \text{Probabilidad de transición} & & \text{Probabilidad de} & \text{Probabilidad de transición hacia} \\
 \text{estar en el estado} & \text{hacia adelante} & & \text{estar en el estado} & \text{atrás} \\
 \text{inicial} & \frac{1}{2\delta V} \times \min(1, \chi) & & \text{de prueba} & \frac{1}{2\delta V} \times \min(1, \frac{1}{\chi}) \\
 \\ 
 \frac{1}{\Omega} (V^{inicial})^N e^{-\beta(U^{inicial} + PV^{inicial})} & & & \frac{1}{\Omega} (V^{prueba})^N e^{-\beta(U^{prueba} + PV^{prueba})} & & & 
 \end{array}$$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\left[ \frac{(V^{inicial})^N e^{-\beta(U^{inicial} + PV^{inicial})}}{\Omega} \right] \left[ \frac{1}{2\delta V} \times \min(1, \chi) \right] = \left[ \frac{e^{-\beta(U^{prueba} + PV^{prueba})} (V^{prueba})^N}{\Omega} \right] \left[ \frac{1}{2\delta V} \times \min(1, \frac{1}{\chi}) \right]$$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\left[ \frac{\cancel{(V^{inicial})^N} e^{-\beta(U^{inicial} + PV^{inicial})}}{\cancel{\Omega}} \right] \left[ \cancel{\frac{1}{2\delta V}} \times \min(1, \chi) \right] = \left[ \frac{e^{-\beta(U^{prueba} + PV^{prueba})} \cancel{(V^{prueba})^N}}{\cancel{\Omega}} \right] \left[ \cancel{\frac{1}{2\delta V}} \times \min(1, \frac{1}{\chi}) \right]$$

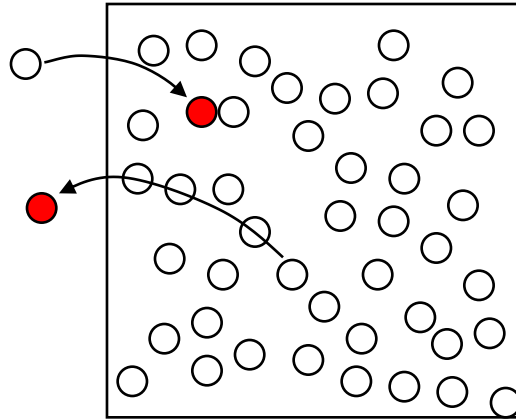
$$e^{-\beta(U^{inicial} + PV^{inicial})} (V^{inicial})^N \chi = e^{-\beta(U^{prueba} + PV^{prueba})} (V^{prueba})^N$$

$$\chi = \exp \left[ -\beta(\Delta U + P\Delta V) + N \ln \left( \frac{V^{prueba}}{V^{inicial}} \right) \right] \quad \text{Probabilidad de aceptar}$$

# Ensamble Gran Canónico $\mu VT$

# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

1. Se debe generar una nueva configuración, a partir de la inicial, que tenga el mismo potencial químico, temperatura y volumen.



# Cómo generar estados para generar una cadena de Markoviana?

## 5. Análisis del balance detallado

$$\chi = \frac{V}{\Lambda(N+1)} e^{-\beta(U^{prueba} - U^{inicial}) + \beta\mu}$$

Probabilidad de  
aceptar



# Conclusiones

Monte Carlo, permite estimar el valor de propiedades de interés, sin conocer necesariamente la función de partición.

La información que emerge de las simulaciones, son función del espacio de las configuraciones, por lo que no representa estados dinámicos. La cadena de estados no representa una realidad física.

Es posible simular una cantidad enorme de procesos fisicoquímicos, matemáticos, Probabilísticos. El eje central está en definir correctamente los pasos y que estos respeten el balance detallado.