

Repaso clase 14:

Monte Carlo Isotérmico - Isobárico (NpT)

Clase 15, 2025

- * NpT -constante \rightarrow puede usarse para encontrar las ecuaciones de estado de un sistema dado.
- * NpT - MC se utiliza también para simular sistemas en la vecindad de un punto crítico en una transición de 1er orden. (Ej: líquido-vapor)
- * A $p=0$ el sistema "es libre" de transformarse completamente a la fase de menor energía de Gibbs.
- * A NVT , el sistema puede quedarse en una densidad en la que prefiere tener coexistencia de fases (coexistir en 2 fases de densidades distintas) pero no realizar la transición por efectos de tamaño finito.

Derivación del método NpT -MC vía Mecánico-Estadística

$$E = E_{\text{C}} + NkT$$

Sistema de N átomos. Función de partición canónica:

$$Z_C = \sum_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}$$

Solo de integrar 12 energías cinéticas.

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$Z_C(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int_0^L \dots \int_0^L d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}$

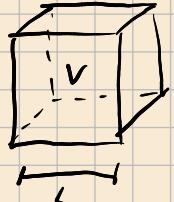
Conteo corriente de Boltzmann

Energía potencial

\star Asumimos Caja cúbica: $V = L^3 \Rightarrow L = V^{1/3}$

\Rightarrow Definimos coordenadas escaladas \vec{s}^N como:

$$\vec{r}_i = L \vec{s}_i \quad \text{con } i = 1, \dots, N \quad \Rightarrow \quad d\vec{r}_i = L d\vec{s}_i \quad (|\vec{s}_i| < 1).$$



Insertamos en (1):

$$Z_C = \frac{V^N}{N!} \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N, L)}$$

U depende de las coordenadas reales

$$\vec{r}_i = \vec{s}_i L$$

$$V = L^3$$

Energía libre:

$$F = -k_B T \ln(Z_C) = -k_B T \ln\left(\frac{V^N}{N! L^3}\right) - k_B T \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N, L)}$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + 0$$

gas ideal

$$= F^{\text{id}}(N, V, T) + F^{\text{ex}}(N, V, T)$$

contribución de gas ideal

= exceso" respecto del ideal

Integración de los momentos). Origen del término $\frac{1}{x^{3N}}$

Nota: detalle de la cuenta con las velocidades / o momentos

$$E_C = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m} \rightarrow \bar{p}_i^2 = p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2 \quad e^{-\beta \frac{p_{x_i}^2}{2m}} \cdot e^{-\beta \frac{p_{y_i}^2}{2m}} \cdots e^{-\beta \frac{p_{z_i}^2}{2m}}$$

$$Z_K = \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty d\bar{p}_1 \cdots d\bar{p}_N \exp \left(-\sum_{i=1}^N \beta \frac{p_{x_i}^2}{2m} \right) = \prod_{i=1}^N \int_0^\infty d\bar{p}_i e^{-\beta \frac{p_{x_i}^2}{2m}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0.$$

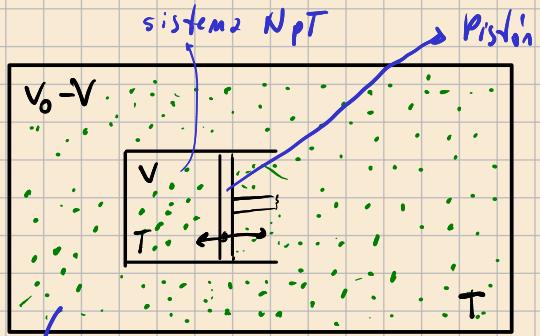
Integral gaussiana \rightarrow
solo analíticamente

Pasando a NpT ...

- $V_0 \rightarrow fijo$

- $M \rightarrow$ N° total de partículas

- $M-N$ partículas como gas ideal en el volumen $V_0 - V$



Reservorio. Lo pensamos como gas ideal.

⇒ La función de partículas del sistema compuesto es el producto de las funciones de partículas de cada subsistema:

$$Z_C = Z_C^{(N)} \cdot Z_C^{(M-N)} = \frac{V^N \cdot (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\vec{s}^{(M-N)} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}, L)}$$

* La integral sobre s^{M-N} da 1

* Asumimos que la longitud de onda térmica λ de todas las partículas es $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$

$$\Rightarrow F^{tot} = -k_B T \ln (Z_C(N, M, V, V_0, T))$$

* Si el pistón puede moverse y por lo tanto fluctúa V , el valor más probable de V es el que minimiza F^{tot} (la del sistema combinado) \Rightarrow La densidad de probabilidad $p(V)$ de que el subsistema tenga volumen V está dada por:

$$p(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}, L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\vec{s}'^N e^{-\beta U(\vec{s}', L)}} \quad (2)$$

⇒ Tomamos el límite en que el volumen del reservorio tiende a infinito

$$\begin{cases} V_0 \rightarrow \infty \\ M \rightarrow \infty \\ \frac{M-N}{V_0} \rightarrow p \end{cases}$$

En este límite, un pequeño cambio de volumen no cambia la presión

→ El sistema grande actúa como básculo para el sistema de V (pequeño) → Podemos simplificar:

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \xrightarrow{*} V_0^{M-N} e^{-\frac{(M-N)V}{V_0}}$$

$$\textcircled{*} \quad V_0 > V \Rightarrow 1 - \frac{V}{V_0} \approx e^{-\frac{V}{V_0}} \Rightarrow \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \approx e^{-\frac{(M-N)V}{V_0}}$$

$$\text{Además, si } M-N \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-\frac{(M-N)V}{V_0}} \xrightarrow{\text{**}} e^{-\beta p V} = e^{\frac{M-N}{V_0}}$$

$$\textcircled{**} \quad \text{gas ideal: } \rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \underline{\beta P} \quad \begin{pmatrix} PV = Nk_B T \\ \frac{1}{k_B T} P = \frac{N}{V} = \rho \end{pmatrix}$$

Reemplazando en (2) :

$$P(V)_{\text{NpT}} = \frac{\sqrt{N} e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}}{\int_{V_0}^V dV' V'^N e^{-\beta p V'} \int d\bar{s}'^N e^{-\beta U(\bar{s}'^N; L)}}$$

y la función de partition queda:

$$Z_{\text{II}} \equiv Z(N, p, T) = \frac{\beta P}{\lambda^{3N} N!} \int dV V^N e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)} \quad (3)$$

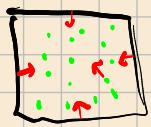
En este límite de $\left\{ V_0 \rightarrow \infty ; \frac{M-N}{V_0} \rightarrow \rho \right\}$, la diferencia de energía libre entre el sistema combinado y el gas ideal en ausencia del sistema de N partículas es la energía libre de Gibbs:

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Z(N, p, T)$$

Monte Carlo

Probabilidad de encontrar al sistema pequeño en una dada configuración $\{\bar{s}^N\}$ con un volumen V es:

$$P(V; \bar{s}^N) \propto V^N e^{-\beta p V} e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}$$



$$P(s_i | s^N) \propto e^{-\beta(U(s^N, v) + pV - \frac{N}{\beta} \ln V)} \quad (4)$$

$$\bar{s}^N \rightarrow \{\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_N\}$$

* Podemos hacer muestreo de Metrópolis en las coordenadas \bar{s}^N y el volumen V

* V se tratará como una coordenada adicional y los intentos de movimiento de V satisfarán la misma distribución (4) que los de \bar{s}^N

"Movimiento" de volumen $V \rightarrow V' = V + \Delta V$

$\Delta V \equiv$ número aleatorio distribuido uniformemente en $[-\Delta V_{\max}, +\Delta V_{\max}]$

\Rightarrow Se acepta el cambio de volumen con probabilidad

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta \{U(\bar{s}^N, V') - U(\bar{s}^N, V)\} + p(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{V'}{V} \right)})$$

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta (U(\bar{s}'^N, V) - U(\bar{s}^N, V))})$$

$$\begin{aligned} \bar{s}_n &\rightarrow \bar{s}'_n \\ \bar{s}'_k &= \bar{s}_k + \Delta s \end{aligned}$$

Detalles de la simulación de Monte Carlo

- * ¿Con qué frecuencia se intenta el cambio de volumen?
- * Un intento de cambio de volumen requiere recalcular todas las interacciones intermoleculares. \Rightarrow cambia la distancia relativa entre todas las partículas
 - \Rightarrow Es comparable a realizar N intentos de movimiento de partículas
- * Para garantizar simetría de la cadena de Markov, los movimientos no deben intentarse periódicamente (Ej: después de j intentos de mover partículas).
- * Mejor es fijar una probabilidad de $1/N$ de intentar "movimiento volumen" en lugar de partículas

Cambio de los potenciales con las distancias interatómicas

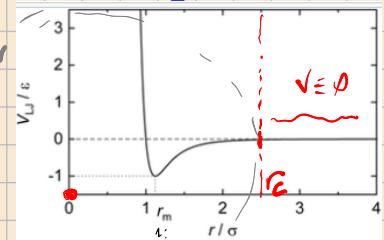


* Los potenciales son sumas de potencias de distancias interatómicas o sus combinaciones lineales (Ej: Lennard-Jones $V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]$)
 ⇒ se puede hacer el intento de cambio de volumen a bajo costo computacional:



$$U_n = \sum_{i < j} \epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n = \sum_{i < j} \epsilon \underbrace{\left(\frac{\sigma}{L s_{ij}} \right)^n}_{b_{ij}}$$

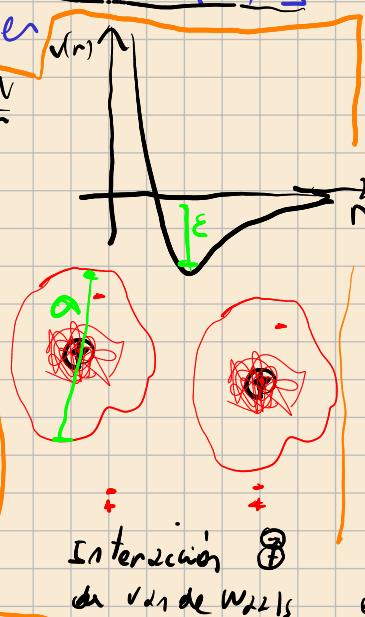
⇒ si intentamos el cambio $L \rightarrow L'$:



$$U_n(L') = \left(\frac{L'}{L} \right)^n U_n(L)$$

(1)

$$F_n = -\frac{dV}{dr}$$



Intercambio de r_{ij} de Wallis

* Al ser de bajo costo, puede intentarse $\sqrt{\rightarrow} \sqrt{L'}$ con alta frecuencia

[* observación: (i) asume que el cut-off r_c escala con L
 $\Rightarrow r'_c = \left(\frac{L'}{L} \right) r_c \Rightarrow$ Debe calcularse la contribución de la sola del potencial
 [o referido al cut-off de potencial r_c , se verá mejor más tarde]

Pseudo-código de MC-NpT

program mc-NpT

loop de MC

do icycle = 1, ncycle

rn = jnd * (npoint + 1) + 1

if (rn <= npoint) then

si rn es N+1

call Mc-move()

→ intento mover partícula.

else

call Mc-vol()

→ intento cambiar volumen

end if

if (mod (icycle, nswnp) == 0) call mide()

end do ! MC loop

end program



nueva
partícula

nuevo
vol

Ejemplo: Aplicación a la Ecación de estado del fluido LS

- * Se puede encontrar la densidad media $\langle \rho \rangle$ en función de la presión p a una dada temperatura T \rightsquigarrow Ecación de Estado

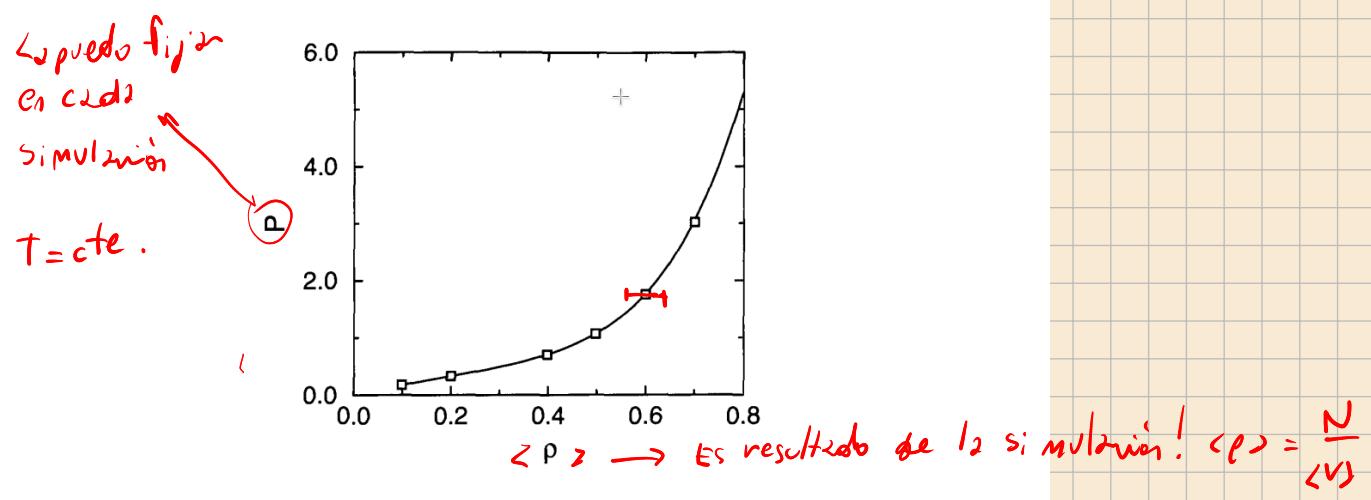


Figure 5.3: Equation of state of the Lennard-Jones fluid as obtained from N,P,T simulations; isotherms at $T = 2.0$. The solid line is the equation of state of Johnson *et al.* [62] and the squares are the results from the simulations ($N = 108$).

Fte: Frinkel, Smil

Monte Carlo en ensemble Gran Canónico

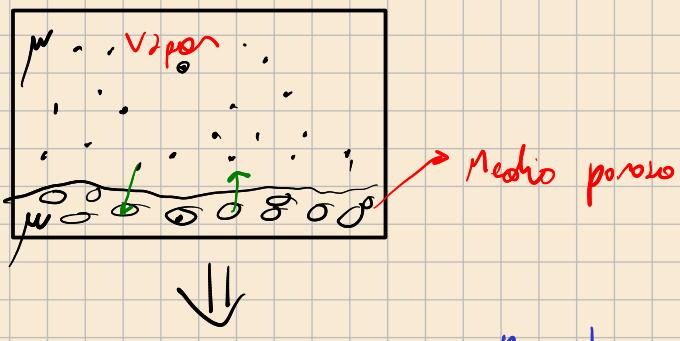
$$\mu V T$$

sirve para estudiar

* Problemas de adsorción

* Problemas abiertos (puede fluctuar el número de partículas)

Ejemplo: medio poroso



Permito que fluctue N

→ se crean o se

dstruyen partículas

Variante de ésta: simulación Semigranítica: una clase de partícula

se convierte a otra.



Comentario sobre Mecánica estadística:

Metrópolis sirve para obtener valores medios sobre el ensemble pero no para estimar la integral $Z_C = \int d\bar{r}^N e^{-\beta U(\bar{r})}$ directamente

→ Z_C mide el volumen efectivo en el espacio de fases configuracional accesible al sistema (en esa condición física)

→ Metrópolis no puede usarse para medir propiedades termodinámicas que dependen explicitamente de la integral de configuración

→ F, S, G
mínima

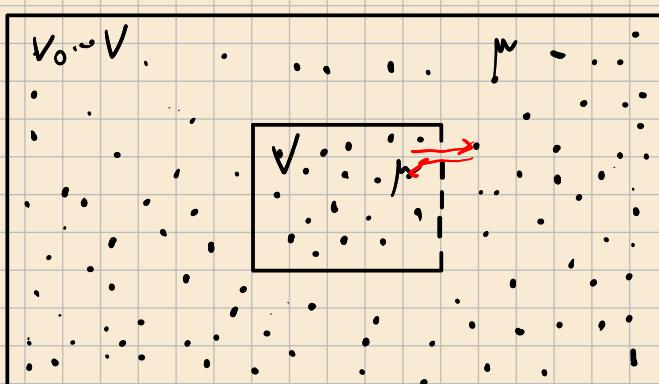
Pero sí puede usarse para medir diferencias de energías libres entre dos estados posibles de un sistema de N cuerpos.

→ Se utiliza eso para derivar la forma de simular un sistema en el ensemble gran canonico (μ, V, T).

El punto de partida es la función de partición de un sistema combinado de N partículas en V y $M-N$ partículas de un gas ideal en un volumen $V_0 - V$:

$$Z(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\bar{s}^{M-N} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s})} \quad (2)$$

Pero ahora, en lugar de fluctuar el volumen, fluctúa el N de partículas



[cálculos de Mecánica estadística]



En el límite $\frac{M}{N} \rightarrow \infty$

$$Z(\mu, \nu, \tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N)} \quad (3)$$

✓ la densidad de probabilidad queda:

$$P_{\mu\nu\tau} (\bar{s}^N; N) \propto \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} V^N e^{-\beta U(\bar{s}^N)} \quad (4)$$

Queremos muestrear (4). Los intentos de movimiento son:

1) Desplazamiento de partículas. Elegimos una partícula al azar y la movemos. Se acepta el movimiento con probabilidad

$$P_{acc}(s_n \rightarrow s'_n) = \min(1, e^{-\beta(U(s'_n) - U(s_n))})$$

2) Inserción o remoción de partículas. Se inserta una partícula en posición random ó se remueve una partícula al azar

Inserción $P_{acc}(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{\sqrt{e^{\beta(\mu - U(N+1) + U(N))}}}{\lambda^3 (N+1)} \right]$

Remoción $P_{acc}(N \rightarrow N-1) = \min \left[1, \frac{\lambda^3 N}{\sqrt{e^{\beta(\mu + U(N-1) - U(N))}}} \right]$

* Si el sistema de interés tiene densidad alta (Ej: líquido), $P_{inserción}$ puede ser inaceptablemente baja. \Rightarrow Puede haber problemas de muestra

