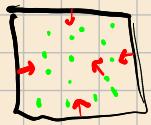


De clase 15... Monte Carlo Isotérmico-Isobárico

Clase 16, 2025



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

↑ fijo ↓ fluctuante

(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

$$P_{acc}(0 \rightarrow 1) = \min(1, e^{-\beta \{U(\bar{s}^N, V') - U(\bar{s}^N, V)\} + p(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{V'}{V} \right)})$$

viejo nuevo

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

$$P_{acc}(0 \rightarrow 1) = \min(1, e^{-\beta(U(\bar{s}'^N, V) - U(\bar{s}^N, V))})$$

Fin Clase 15

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

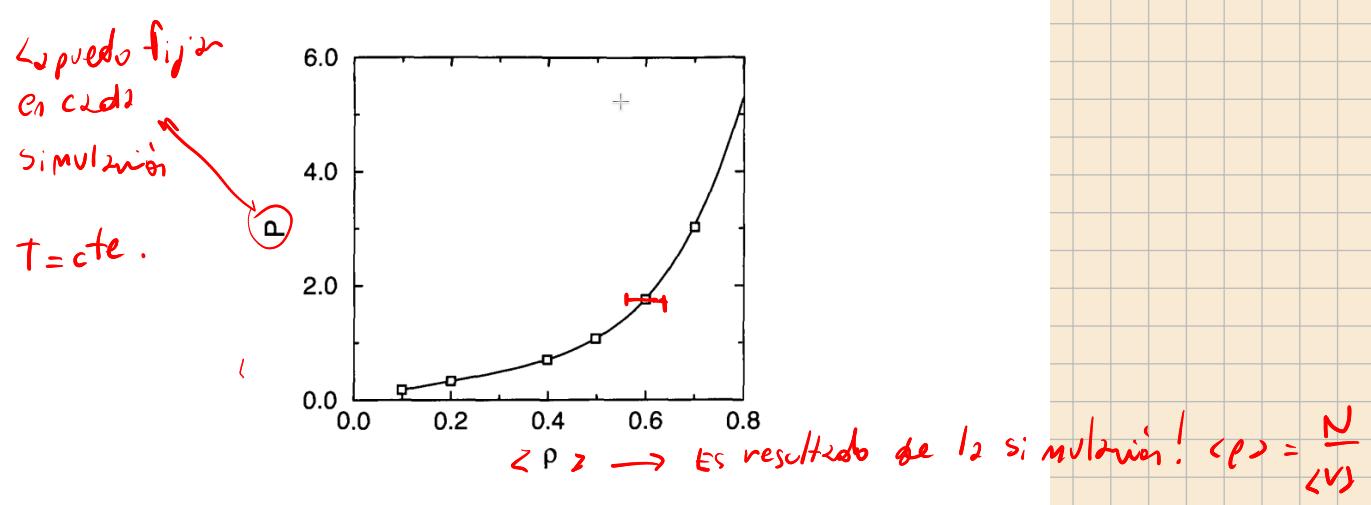


Figure 5.3: Equation of state of the Lennard-Jones fluid as obtained from N,P,T simulations; isotherms at $T = 2.0$. The solid line is the equation of state of Johnson *et al.* [62] and the squares are the results from the simulations ($N = 108$).

Fte: Frinkel, Smil

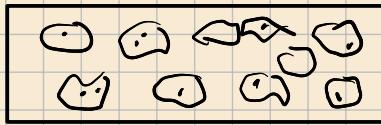
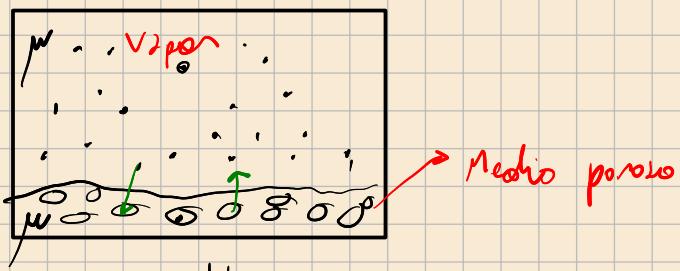
Monte Carlo en ensemble Gran Canónico

$\xrightarrow{\mu \rightarrow \text{ficticio.}}$
 $\xrightarrow{\mu V T}$

sirve para estudiar

- * Problemas de adsorción
- * Problemas abiertos (puede fluctuar el número de partículas)

Ejemplo: medio poroso



Permito que fluctue N
 \rightarrow se crean o se
 eliminan partículas

- * Variante de esta: simulación Semigranítica: una clase de partícula se convierte a otra. { }

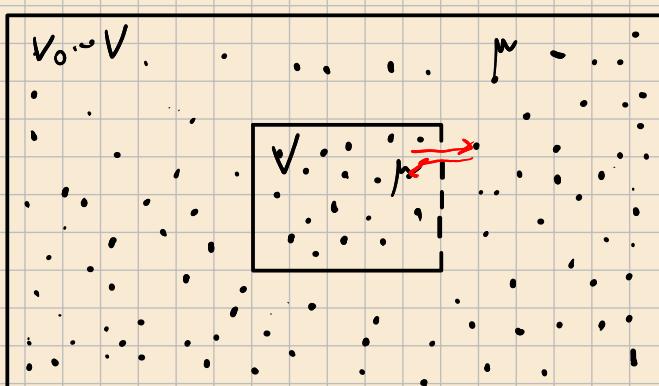
Comentario sobre Mecánica estadística:

- * 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 configuraciones
 - F, S, G ($F = -K_B T \ln(Z_C)$) $[\Delta F]$
- * 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

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

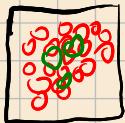
2) Inserción o remoción de partículas. Se inserta una partícula en posición random ó se remueve una partícula al azar

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

Ej: soluciones



$0 \rightarrow 0$
 $0 \rightarrow 0$

semigranulario: Reemplazo rojo por verde gran carbonato

$N = N_1 + N_2 = \text{cte} \rightarrow$ fluctuación N_1, N_2 fluctuación N

Funciones de Correlación

* ¿Cuanto tiempo (o pasos de MC) le toma al sistema llegar a otro estado significativamente diferente?

De otro modo: a un estado en el cual el número de espines diferentes es el de 2 configuraciones distintas elegidas al azar?

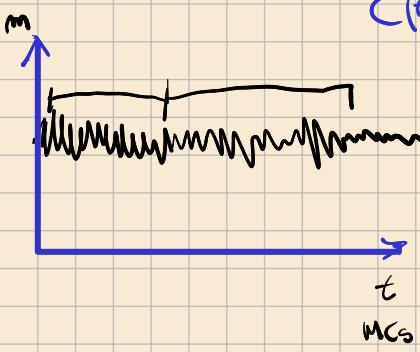
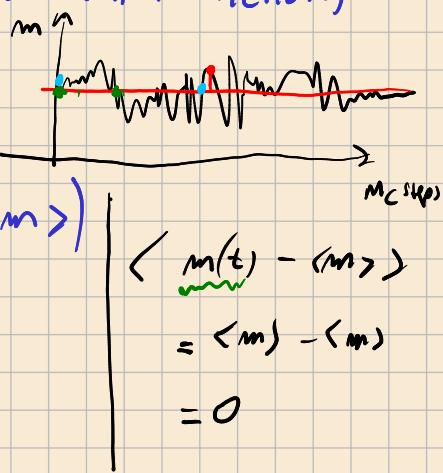


Ej: Magnetización

$$C_m(t) = \int dt' \left(m(t') - \langle m \rangle \right) \left(m(t+t') - \langle m \rangle \right)$$

$$= \int dt' (m(t') \cdot m(t+t') - \langle m \rangle^2)$$

desplazado en t



$$T = 100$$

$$\tau_{desc} = 200 \in 2\zeta$$

Definimos . $C(t) = A e^{-t/\zeta}$

tiempo de correlación ζ : cuando C cae a $e^{-1} = \frac{1}{e}$

tiempo de descorrelación: $\tau_{desc} = 2\zeta = 200$

* El tiempo de "equilibración" es una buena estimación del tiempo de correlación.

* En general si una corrida es de t_{\max} MC steps
 \Rightarrow El número de pasos estadísticamente independientes es:

$$\tau = \frac{t_{\max}}{2\beta}$$

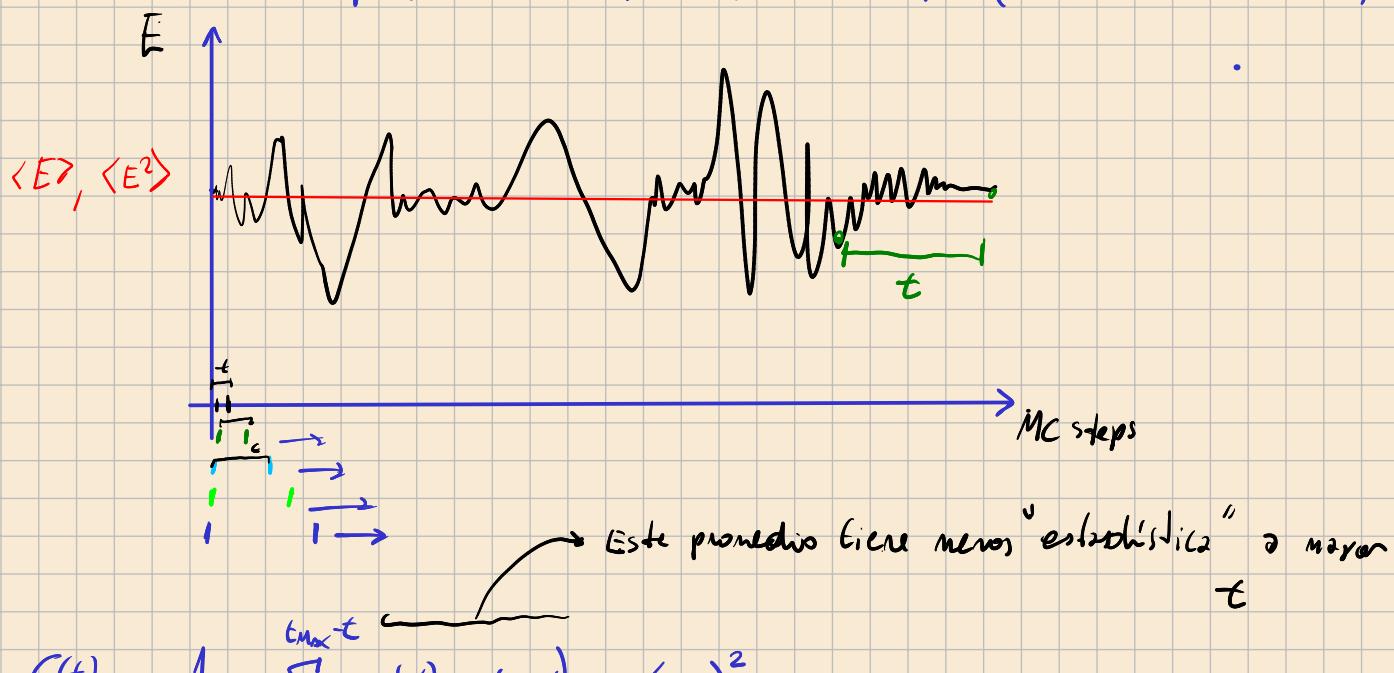
- 1. Depende de la física del sistema
- 2. Del del detalle de la cadena de Markov

Comentarios:

- * Usualmente en una simulación se mide más frecuentemente que el número de configuraciones independientes
- * No se conoce el tiempo de correlación hasta que haya terminado la corrida: necesitamos la serie temporal completa de la variable para calcular la función de correlación $C(t)$

Es posible ← Para calcular la función de autocorrelación $C(t)$ necesitamos usualmente!
muestrear para tiempos menores (mucho mejor!) que el tiempo de correlación \Rightarrow si sólo tuviéramos datos cada 2β , no podríamos.

- * En general, se trabaja cuasistacionariamente con el tiempo de correlación.
- * Pueden medirse con precisión las funciones de correlación si es necesario para obtener información científica (lo volveremos a tratar).



$$C(t) = \frac{1}{t_{\max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} m(t') \cdot m(t+t') - \langle m \rangle^2$$

* Se puede normalizar tal que $C(t=0) = 1 \rightarrow C_N(t) = C(t) / \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

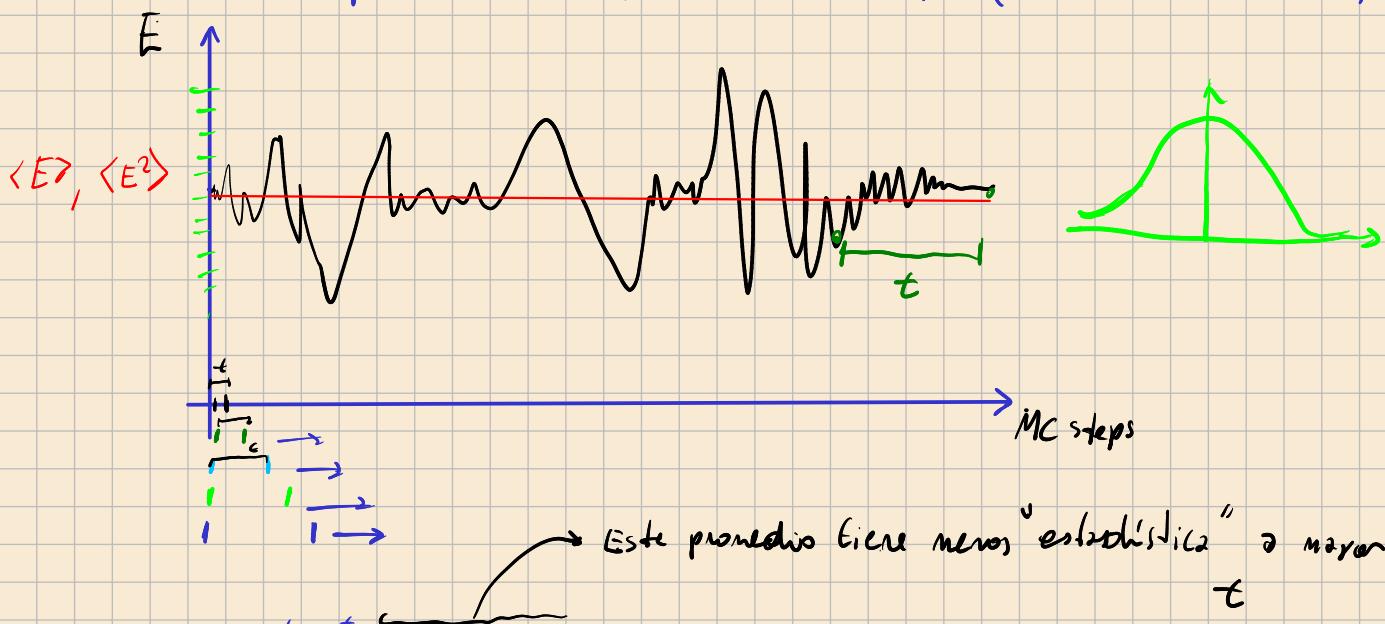
* En general si una corrida es de t_{\max} MC steps
 ⇒ El número de pasos estadísticamente independientes es:

$$\bar{n} = \frac{t_{\max}}{2\tau}$$

- 1. Depende de la física del sistema
- 2. Del del detalle de la cadena de Markov

Comentarios:

- * Usualmente en una simulación se mide más frecuentemente que el número de configuraciones independientes
- * No se conoce el tiempo de correlación hasta que haya terminado la corrida: Necesitamos la serie temporal completa de la variable
- Es posible ← * Para calcular la función de autocorrelación $C(t)$ necesitamos muestras para tiempos menores (mucha memoria!) que el tiempo de correlación ⇒ si sólo tuviéramos datos cada 2τ , no podríamos.
- * En general, se trabaja cumulativamente con el tiempo de correlación.
- * Pueden medirse con precisión las funciones de correlación si es necesario para obtener información científica (lo volveremos a tratar)



$$C(t) = \frac{1}{t_{\max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} m(t') \cdot m(t+t') - \langle m \rangle^2$$

* Se puede normalizar tal que $C(t=0) = 1 \rightarrow C_N(t) = C(t) / \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

* El tiempo de cálculo de $C(t)$ de dimensiones n es $t \sim n^2$

• → Puede ser lento si queremos calcular más frecuentemente

⇒ En lugar de calcular $C(t)$ podemos calcular su FFT $\tilde{C}(\omega)$ y luego invertir para obtener $C(t)$:

$$C(t) = \text{IFFT}(\tilde{C}(\omega))$$

Veamos

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} \int dt' (m(t') - \langle m \rangle) (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ e^{i\omega t} &= e^{-i\omega t'} e^{i\omega t} e^{-i\omega t'} \\ &= \int dt \int dt' e^{-i\omega t'} (m(t') - \langle m \rangle) e^{i\omega(t+t')} (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ &= \tilde{m}'(\omega) \tilde{m}'^*(\omega) = |\tilde{m}'(\omega)|^2 \end{aligned}$$

donde $\tilde{m}'(\omega)$ es la transformada de Fourier de $m'(t) \equiv m(t) - \langle m \rangle$

* Usar FFT permite calcular $C(t)$ en tiempo $t \sim n \ln(n)$ en lugar de \tilde{n}^2

* Tiempo de correlación: podemos usar:

$$\tilde{C}(0) = \int_0^\infty C(t) dt$$

$$G = \frac{\tilde{C}(0)}{C(0)}$$

donde $C(0) \equiv \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

Errores Estadísticos

Mejor estimador de la desviación standard del valor medio $\langle m \rangle$, es decir estimador del error estadístico de $\langle m \rangle$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (m_i - \langle m \rangle)^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)}$$

* El tiempo de cálculo de $C(t)$ de dimensiones n es $t \sim n^2$

• \Rightarrow Puede ser lento si queremos calcularlo muy frecuentemente

\Rightarrow En lugar de calcular $C(t)$ podemos calcular su FFT $\tilde{C}(\omega)$ y luego invertirlo para obtener $C(t)$:

$$C(t) = \text{IFFT}(\tilde{C}(\omega))$$

Veamos

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} \int dt' (m(t') - \langle m \rangle) (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ e^{i\omega t} &= e^{-i\omega t'} e^{i\omega t'} e^{-i\omega t'} \\ &= \int dt \int dt' e^{-i\omega t'} (m(t') - \langle m \rangle) e^{i\omega(t+t')} (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ &= \tilde{m}'(\omega) \tilde{m}'^*(\omega) = |\tilde{m}'(\omega)|^2 \end{aligned}$$

donde $\tilde{m}'(\omega)$ es la transformada de Fourier de $m'(t) \equiv m(t) - \langle m \rangle$.

* Usar FFT permite calcular $C(t)$ en tiempo $t \sim n \log(n)$ en lugar de \tilde{n}^2

* Tiempo de correlación: podemos usar:

$$\tilde{C}(0) = \int_0^\infty C(t) dt$$

$$G = \frac{\tilde{C}(0)}{C(0)}$$

donde $C(0) \equiv \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

Erros Estadísticos

Mejor estimación de la desviación standard del valor medio $\langle m \rangle$, es decir estimación del error estadístico de $\langle m \rangle$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (m_i - \langle m \rangle)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)}$$

* Lo que haremos fuertemente es tomar ($n \gg 1$):

$$\sigma = \sqrt{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}$$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \frac{\sigma(\langle m \rangle)}{\sqrt{n}}$$

* si tomamos $\langle m \rangle = \langle m \rangle_{\text{exp}}$

$$\sigma = \frac{N_{\text{MC}}}{500}$$

* Estas expresiones asumen que las muestras son estadísticamente independientes \Rightarrow No lo son!

Ej: Hacemos un MC de 1×10^6 MC steps

Supongamos $G = 1000$

$$t_{\text{desc}} = \frac{G_{\text{MC}}}{2G} = \frac{1 \times 10^6}{2 \cdot 10^3} = 500$$

En la práctica 2. Hipótesis $t_{\text{desc}} < 500.000$

- 10 corridas de 500.000
- calcular $\langle m_i \rangle$ en cada corrida. \rightarrow Gráfico $\langle m_i \rangle$ vs N_{MC}
- Tomar como valor medio $\langle m \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M \langle m_i \rangle_i}{M}$

- $\text{err}(\langle m \rangle) = \frac{\sigma(\langle m \rangle)}{\sqrt{10}}$



→ Solvemos para el error
→ Cada superior

N_{MC}

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \frac{\sigma}{\sqrt{N_{\text{MC}}/t_{\text{desc}}}}$$

$$(t_{\text{desc}} = 500)$$