

LISTA 11: FIS670 - Métodos Computacionais da Física. (Prof. Leandro Rizzi)

Métodos de *Monte Carlo* (MC) são definidos, em geral, por algoritmos que utilizam números pseudo-aleatórios para realizar a integração numérica de funções de muitas variáveis [1,2]. Na Física [3,4,5,6], os métodos de MC são geralmente utilizados para gerar *sequências* de configurações do sistema, $\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_M$, as quais são obtidas através de uma **regra ad hoc** e de uma **probabilidade de aceitação** determinada por um peso de amostragem $w_\alpha = w(\mathbf{q}_\alpha)$. Aqui \mathbf{q}_α denota as coordenadas generalizadas do sistema na configuração α , *e.g.* posições das partículas $\mathbf{q}_\alpha = (\vec{r}_1^\alpha, \vec{r}_2^\alpha, \dots, \vec{r}_N^\alpha)$, spins $\mathbf{q}_\alpha = (\vec{s}_1^\alpha, \vec{s}_2^\alpha, \dots, \vec{s}_N^\alpha)$, etc. Os exemplos abaixo estão relacionados à duas abordagens distintas da utilização dos métodos de MC: clássico (Física Estatística) e variacional (Mecânica Quântica).

Exercício 1. No método de MC aplicado à Física Estatística o interesse está em amostrar configurações estatisticamente independentes de um sistema para obter suas propriedades termoestatísticas de equilíbrio [4,5]. Considerando uma dada configuração \mathbf{q}_α , uma nova configuração $\mathbf{q}_{\alpha'}$ pode ser proposta por meio de uma **regra** arbitrária, a qual dependerá do sistema (*e.g.* mover partícula em uma direção aleatória, inverter a direção de um spin, etc), e que será aceita (ou rejeitada) de acordo com a **probabilidade** $p(\alpha \rightarrow \alpha') = \min[1, w_{\alpha'}/w_\alpha]$. Dentre os métodos de MC mais explorados estão aqueles baseados no algoritmo de Metropolis [1,3,4,5,6], o qual é definido pelo peso de amostragem $w_\alpha = w(E_\alpha) = e^{-\beta E_\alpha}$, onde $E_\alpha = E(\mathbf{q}_\alpha)$ é a energia do sistema em uma configuração α , e $\beta = 1/k_B T$ com T sendo a temperatura de equilíbrio do sistema com o reservatório térmico e k_B a constante de Boltzmann. Além do fato de ser simples de implementar, esse método tornou-se bastante utilizado pois a probabilidade de aceitação

$$p(\alpha \rightarrow \alpha') = \min \left[1, e^{-\beta(E_{\alpha'} - E_\alpha)} \right] , \quad (1)$$

gera uma sequência de configurações que possuem energias distribuídas de acordo com o ensemble canônico NVT , ou seja, as energias são amostradas de acordo com a distribuição de probabilidades canônica

$$\rho(E) \propto \Omega(E) w(E) = \Omega(E) e^{-\beta E} ,$$

onde $\Omega(E)$ é a densidade de estados, isto é, o número de configurações com energias no intervalo E e $E + dE$. Como o método de Metropolis gera uma sequência de configurações que possuem relevância estatística para a temperatura escolhida (vide *importance sampling* na ref. [5]), ele permite obter estimativas para as médias térmicas (*e.g.* energias, magnetizações, etc)

$$\langle A \rangle = \int A(E) \tilde{\rho}(E) dE \quad , \quad \text{com} \quad \tilde{\rho}(E) = \frac{\rho(E)}{\int \rho(E) dE} ,$$

e também para as flutuações da grandeza A (*e.g.* calor específico, susceptibilidade magnética, etc) de maneira direta, isto é:

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} A_k \quad \text{e} \quad \langle A^2 \rangle \approx \bar{A}^2 = \frac{1}{N_s} \sum_{k=1}^{N_s} A_k^2 . \quad (2)$$

Como a sequência de valores $A_\alpha = A(\mathbf{q}_\alpha)$ obtida a cada tentativa de mudança de configuração é bastante correlacionada, geralmente considera-se a sequência de valores A_k com $N_s = M/N$ configurações, sendo os valores A_k avaliados a cada **passo de Monte Carlo** (MCs), onde 1 MCs é definido como N tentativas de alteração na configuração do sistema (*e.g.* N dado pelo número de partículas ou graus de liberdade do sistema). Ainda assim a sequência de valores A_k pode estar correlacionada e medidas de variância, as quais são necessárias para avaliar as flutuações térmicas da grandeza A , devem ser realizadas com bastante cuidado utilizando *e.g.* o método de *Jackknife* [6] (discutido na Lista 10). Em geral, se todos os movimentos definidos pela **regra ad hoc** são *ergódicos*, isto é, podem ser revertidos com uma única operação, os parâmetros utilizados para definir essa regra podem ser utilizados para otimizar a amostragem e diminuir a correlação estatística entre as configurações da sequência que fornece os valores A_k . Outro detalhe é que, como a regra é arbitrária, o método de MC dificilmente vai fornecer informações sobre a evolução temporal do sistema e a energia E é usualmente definida como sendo a **energia potencial** do sistema.

Considere o sistema descrito na Lista 09 com $N = 200$ partículas de massa $m = 10^{-26}$ kg localizadas em uma caixa bidimensional ($d = 2$) quadrada de lado $L = 28\sigma$ que interagem aos pares através do potencial

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] \quad \text{se} \quad r_{ij} < r_c$$

e nulo se $r_{ij} \geq r_c$, com o raio de corte dado por $r_c = 2^{1/6}\sigma$, $\epsilon = 10^{-21}$ J e $\sigma = 1$ Å. Para uma dada configuração α , a energia do sistema é dada por

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}^\alpha) .$$

a) Mostre analiticamente que a diferença de energia ao mover a n -ésima partícula pode ser calculada como

$$\Delta E = E_{\alpha'} - E_\alpha = \sum_{j=1}^N u(r_{nj}^{\alpha'}) - u(r_{nj}^\alpha) .$$

- b)** Implemente o algoritmo de Metropolis utilizando condições de contorno **periódicas** considerando uma **regra** onde a nova configuração é proposta com a n -ésima partícula tentando se mover aleatoriamente numa região quadrada de lado d_{\max} . A configuração inicial deve ser definida com as N partículas distribuídas aleatoriamente na caixa de modo que $r_{ij} > r_c \forall ij$. Para esse sistema 1 MCs é definido como as tentativas de mover todas as N partículas uma vez.
- c)** Obtenha o tempo de auto-correlação integrado $2\tau_{\text{int}}$ (dado em MCs) das séries da energia E_k à uma temperatura $T = 30^\circ\text{C}$ para diferentes valores de d_{\max} , *e.g.* $d_{\max} = 0.5 r_c$, $d_{\max} = 1.0 r_c$ e $d_{\max} = 1.5 r_c$. Qual valor de d_{\max} você escolheria para ter uma amostragem menos correlacionada?
- d)** Utilizando as equações em 2, obtenha estimativas para a energia média por partícula $\langle E \rangle / N$ e para o calor específico $c_v(T) = [N(k_B T)^2]^{-1}(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$ (utilize o método de *Jackknife* se necessário) para as temperaturas $T = -15^\circ\text{C}$, 0°C , 15°C e 30°C . Inclua gráficos dessas duas grandezas em função da temperatura T e também mostre um gráfico com os histogramas de energia $H(E) \propto \rho(E)$.

Exercício 2. No método de MC variacional, o qual é geralmente aplicado à problemas de Mecânica Quântica, o interesse está em obter o conjunto *ótimo* de parâmetros λ^* que minimiza a energia $E_0(\lambda)$ do estado fundamental do sistema a partir de um *ansatz* para função de onda $\Psi_\lambda^0(\mathbf{q})$. Considere, por simplicidade, um oscilador harmônico definido pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad ,$$

e o seguinte *ansatz* para função de onda do estado fundamental

$$\Psi_\lambda^0(x) \propto e^{-\lambda x^2} \quad ,$$

a qual satisfaz as condições de contorno $\Psi_\lambda^0(x) \rightarrow 0$ para $x \rightarrow \pm\infty$, e assume que $m = 1$, $\hbar = 1$ e $\omega = 1$. Nesse caso temos apenas um parâmetro λ a ser determinado e um único oscilador, $N = 1$, assim a configuração α do sistema pode ser descrita por uma única coordenada $\mathbf{q}_\alpha = x_\alpha$. A princípio, a energia média pode ser calculada pela expressão

$$\langle E_0(\lambda) \rangle = \int E_{0,\lambda}^{\text{local}}(x) \tilde{\rho}_\lambda(x) dx \quad , \quad \text{onde} \quad \tilde{\rho}_\lambda(x) = \frac{\rho_\lambda(x)}{\int \rho_\lambda(y) dy} \quad (3)$$

com

$$\rho_\lambda(x) \propto |\Psi_\lambda^0(x)|^2 = e^{-2\lambda x^2} \quad ,$$

e a energia local, a qual é determinada pela equação de Schrödinger, escrita como

$$E_{0,\lambda}^{\text{local}}(x) = \frac{\mathcal{H}\Psi_\lambda^0(x)}{\Psi_\lambda^0(x)} = \lambda + x^2 \left(\frac{1}{2} - 2\lambda^2 \right) \quad .$$

Utilizando o peso de amostragem definido por $w_\alpha = |\Psi_\lambda^0(x_\alpha)|^2 = e^{-2\lambda x_\alpha^2}$, pode-se obter uma sequência de energias $E_\alpha = E_{0,\lambda}^{\text{local}}(x_\alpha)$ utilizando a seguinte **regra** para propor novas configurações: $x_{\alpha'} = x_\alpha + \Delta x$, sendo Δx amostrado uniformemente no intervalo $[-1, +1]$, e a **probabilidade de aceitação** dada por $p(x_\alpha \rightarrow x_{\alpha'}) = \min[1, w_{\alpha'}/w_\alpha]$. Assim, estimativas para a energia média, Eq. 3, podem ser obtidas por

$$\bar{E}_0(\lambda) = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M E_\alpha \quad ,$$

com $\alpha = 1, \dots, M$. Faça simulações para $\lambda = 0.1 + 0.05p$ com $p = 0, 1, \dots, 28$ e grafique as estimativas de $\bar{E}_0(\lambda)$ em função de λ indicando o valor λ^* que minimiza a energia do estado fundamental (compare com o resultado teórico esperado).

Referências:

- [1] W. Krauth. Statistical Mechanics: Algorithms and Computations (Oxford University Press, 2006).
- [2] P. L. DeVries. A First Course in Computational Physics (John Wiley & Sons, 1994)
- [3] F. J. Vesely. Computational Physics: An Introduction (2nd ed., Springer, 2001).
- [4] Newman&Barkema. Monte Carlo Methods in Statistical Physics (Oxford University Press, 1999)
- [5] Landau&Binder. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (3rded., Cambridge University Press, 2009).
- [6] B. A. Berg. Markov Chain Monte Carlo Simulations and Their Statistical Analysis (World Scientific, 2004).