



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR

LA-CONGA PHYSICS

Métodos de Monte Carlo.
a) Simulaciones Numéricas

Profesora
GLORIA BUENDÍA

3 de abril de 2023

Contenido General

1 Simulaciones Numéricas	1
1.1 Promedios en ensemble canónico calculados por medio de dinamica molecular	5



1. Simulaciones Numéricas

The Theory of Critical Phenomena J.J. BINNEY

Simulaciones en el computador → Experimentos numéricos.

Distintas aproximaciones para calcular valores numéricos de operadores

$$\langle O \rangle = \int [d\varphi] O[\varphi] P[\varphi] \quad (1)$$

Dónde $[\varphi]$ son las distintas configuraciones, y $P[\varphi]$ es la probabilidad de que el conjunto esté en una configuración φ . Por ejemplo en el ensemble canónico, $P[\varphi]$ la probabilidad de tener una configuración determinada por el conjunto de parámetros $[\varphi]$ con energía $E(\varphi)$ es dada por el factor de *Boltzmann*

$$P[\varphi] = \frac{e^{-\beta E(\varphi)}}{\int [d\varphi] e^{-\beta E(\varphi)}} \quad \text{Sist en equilibrio térmico}$$

Distintas formas de calcular los promedios en (1)

- Cálculo directo
- Muestreo de importancia
- Dinámica Molecular

Cálculo Directo: Podemos calcular numéricamente la función de partición

$$Z = \sum_c e^{-\beta E_c} \quad (\text{Suma sobre las configuraciones } c \text{ no sobre energías})$$

derivando esta cantidad podemos obtener las cantidades físicas. Pero la diferenciación numérica es bastante poco exacta, es preferible calcular directamente los promedios. Pero para obtener resultados numéricos con significado físico tenemos que simular sistemas muy grandes. Pero el número de configuraciones en general crece exponencialmente con el tamaño. Por ejm en el modelo de *Ising* en $2d$ en una red cuadrada de tamaño $L \times L$, el número de configuraciones es $2^{L \times L}$ (cada uno de los $L \times L$ espines puede tomar independientemente 2 valores ± 1), para una red de $L = 100$, el número de configuraciones es de 2^{10000} , bastante grande para un computador estándar, pero relativamente pequeño para reproducir el comportamiento físico.



Técnicas de dinámica molecular: Método alternativo para calcular los promedios, involucra la integración de las ecuaciones de movimiento.

Como se aplican estas técnicas para calcular promedios térmicos? Estos sistemas están en equilibrio, no hay dependencia temporal. ¿Qué hacemos? Creamos una dinámica artificial

Primero los casos evidentes

a) Sistemas dependientes del tiempo

En este caso las técnicas de dinámica molecular son inmediatas.

Ejemplo: Sistema de partículas clásicas interactuantes a través de fuerzas centrales

$$\begin{aligned} \bar{f}_{ij}(|\bar{r}_i - \bar{r}_j|) &= \bar{f}_{ij}(r_{ij}) \rightarrow \text{fuerza entre las partículas } i \text{ y } j \\ \bar{f}_{ij} &= \bar{\nabla}_j U(r_{ij}) = -\nabla_i U(r_{ij}) = -\bar{f}_{ji} \quad (\text{Acción y reacción}) \end{aligned}$$

El mayor tiempo de computación se utiliza en calcular las fuerzas, no en resolver la ecuación. Por ejemplo $U(r)$ podría ser el potencial de *Lennard-Jones*

$$\text{Ecuaciones de movimiento } m\ddot{\bar{r}}_i = \sum_j \bar{f}_{ij}$$

En 1-d, un algoritmo simple para resolver una ecuación diferencial de ese tipo, es decir obtener los $X_i(t + \Delta)$ conociendo la derivada segunda y condiciones a un tiempo previo t .

$$\begin{aligned} X_i(t + \Delta) &= X_i(t) + \dot{X}_i \Delta + \ddot{X}_i \frac{\Delta^2}{2} + \ddot{\ddot{X}}_i \frac{\Delta^3}{3!} + \dots \\ X_i(t - \Delta) &= X_i(t) - \dot{X}_i \Delta + \ddot{X}_i \frac{\Delta^2}{2} - \ddot{\ddot{X}}_i \frac{\Delta^3}{3!} + \dots \end{aligned}$$

Sumando las dos ecuaciones

$$X_i(t + \Delta) = 2X_i(t) - X_i(t - \Delta) + \Delta^2 \ddot{X}_i(t) + O(\Delta^4)$$

Restando

$$\dot{X}_i(t + \Delta) = \frac{X_i(t + \Delta) - X_i(t - \Delta)}{2\Delta} + O\left(\frac{\Delta^3}{\Delta}\right)$$



Dónde Δ es el intervalo de tiempo (parámetro de discretización) debe ser lo más “pequeño” posible.

Este algoritmo tan simple permite, conociendo las fuerzas, calcular velocidades con un error del orden Δ^2 y posiciones con un error de Δ^4

Compare este método con el método más obvio

$$X(t + \Delta) = X(t) + \dot{X}(t)\Delta + \ddot{X}(t)\frac{\Delta^2}{2} + O(\Delta^3) \quad \text{El error es mucho más grande}$$

$$\dot{X}(t) = \frac{X(t) - X(t - \Delta)}{\Delta} + O(\Delta^2)$$

Δ debe ser suficientemente pequeño para que los errores no sean tan grandes, pero no tan pequeño que la evolución del sistema sea lentísima.

Este método se complica si la energía total del sistema permanece constante. Como en cada paso se cometen errores relacionados con Δ , el error en la energía se propaga muy rápido, y la energía cambia, hay que ir corrigiendo". Hay muchas formas de hacer esto por ejemplo, \rightarrow técnicas de predictor-corrector.

Técnicas de dinámica molecular, sistemas que no dependen del tiempo.

Por ejemplo, tenemos $\mathcal{H}\{\varphi\}$, Hamiltoniano que depende de las variables φ , continuas e independientes del tiempo.

Receta: Tome \mathcal{H} como una energía potencial y defina una energía cinética de la forma

$$K = \sum_i \frac{1}{2} \dot{\varphi}_i^2 \implies E = \mathcal{H} + K$$

Ahora a la variable φ le damos una evolución “temporal” artificial de la forma

$$\ddot{\varphi}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varphi_i} \quad (\text{Equivalentemente a que } \ddot{X} = -\frac{\partial U}{\partial X})$$

Dado un valor inicial de cada variable φ_i , y de su velocidad $\dot{\varphi}_i$, podemos calcular la evolución temporal del sistema en función del “tiempo” Ver detalle mas adelante.

Si logramos probar que los promedios térmicos calculados en el ensemble canónico $\langle \varphi \rangle$ son iguales a los promedios temporales calculados por la evolución dada por la dinámica molecular, $\bar{\varphi}$ hemos resuelto nuestro problema.

$$\langle \varphi \rangle = \bar{\varphi} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T O(t) dt \rightarrow \text{Si se cumple ergodicidad}$$



Ergodicidad: la dinámica del sistema es tal que todos los estados accesibles son generados a partir de las condiciones iniciales. En otras palabras un punto de un sistema en movimiento eventualmente pasará por todas las partes del espacio en que se mueve el sistema. No hay regiones no visitadas por la partícula. Todos los microestados del sistema son igualmente accesibles. El teorema de *Birkhoff* dice que si el sistema es ergódico el promedio en el tiempo y el promedio sobre el espacio de configuraciones es el mismo.

La evolución temporal, luego de un tiempo suficientemente largo nos lleva con igual probabilidad sobre todos los estados con una energía dada (accesibles desde una configuración inicial). Esto sólo es cierto para sistemas ergódicos.

Ejemplo de sistema no ergódico: Dos osciladores armónicos idénticos acoplados

$$\begin{aligned}\ddot{S}_1 + \omega_0^2 S_1 &= -K(S_1 - S_2) \\ \ddot{S}_2 + \omega_0^2 S_2 &= -K(S_2 - S_1)\end{aligned}$$

Dos modos normales de vibración S_1 y S_2 oscilando en fase. Este sistema no es ergódico, si comienza en uno de los modos normales de vibración, su energía nunca se transfiere al otro modo. No hay posibilidad que el sistema explore el rango completo de estado disponibles para una cierta energía.

En este caso la hipótesis de ergodicidad falla, porque el sistema es integrable. Hay otras cantidades conservadas durante el movimiento, leyes de conservación impiden que el sistema explore todos los estados con una energía dada. Sistemas integrales, número de constantes de movimiento es igual al número de coordenadas independientes.

La dinámica molecular no tiene sentido para ecuaciones de movimiento que pueden resolverse de forma exacta. Las ecuaciones que se pueden resolver exactamente siempre tienen constantes asociadas a ellas. ergodicidad requiere que no haya constantes de movimiento además de la energía total.

Si el sistema es integrable no es ergódico, existen otras ligaduras que previenen que pase por todos los estados disponibles para una energía dada.



1.1. Promedios en ensemble canónico calculados por medio de dinámica molecular

Asuma que el sistema dinámico es ergódico. Hacer promedios temporales sobre su evolución es equivalente a promediar sobre energía dada.

$\langle X \rangle \rightarrow \bar{X}$ Promedios calculados en el ensemble canónico son equivalentes a promedios en el ensemble microcanónico.

Para crear una dependencia artificial en el tiempo, incluimos un término de energía cinética, K , y tomamos \mathcal{H} como la energía potencial

$$E = K + \mathcal{H} \quad K = \frac{1}{2} \sum p_i^2$$

dónde $p_i = \frac{\partial E}{\partial p_i} = \frac{\partial K}{\partial p_i}$ (\mathcal{H} no depende de p_i)

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum p_i^2 \rangle = \frac{\int d\Omega \sum_i p_i \frac{\partial E}{\partial p_i} e^{-\beta E}}{\int d\Omega e^{-\beta E}} \quad (2)$$

$$d\Omega = \frac{\prod d\bar{p}_i d\bar{r}_i}{N! h^{3N}} \quad \text{Elemento de volumen en el espacio de fase}$$

Pero $E = K + \mathcal{H}$, \mathcal{H} no depende de p . Haciendo las integrales en \bar{r}_i

$$\Rightarrow \langle K \rangle = \frac{\int \prod dp_i \sum_j p_j \frac{\partial K}{\partial p_j} e^{-\beta K}}{\int \prod dp_i e^{-\beta K}}$$

Como $\frac{\partial K}{\partial p_j} = p_j = \frac{3}{2} N k_B T$

Por el teorema de equipartición de la energía. La condición que debemos imponer para tratar un sistema en equilibrio a T , como un sistema dinámico es

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Como la dinámica es artificial el término cinético no afecta los promedios sobre las cantidades físicas

$$\langle O \rangle = \frac{\int \prod dp_i dX_i O(X_i) e^{-\beta(\mathcal{H}+K)}}{\int \prod dp_i dX_i e^{-\beta(\mathcal{H}+K)}} = \frac{\int \prod dX_i O e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int \prod dX_i e^{-\beta\mathcal{H}}}$$



Receta: dinámica molecular

Para cada variable continua φ_i . Calcule las fuerzas $\ddot{\varphi}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varphi_i}$,

calcule $\varphi_i(t + \Delta) = \varphi_i(t) + \Delta \dot{\varphi}_i(t) + \frac{\Delta^2}{2} \ddot{\varphi}_i$ $\left[\frac{1}{2} \langle \sum \dot{\varphi}_i^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \right]$

dónde $\dot{\varphi}_i(t) = \frac{\varphi_i(t) - \varphi_i(t - \Delta)}{\Delta}$, reemplace $\varphi_i(t)$ por $\varphi_i(t + \Delta)$

y continúe. Los promedios se calculan como promedios temporales. La dinámica es artificial, el promedio no tiene dependencia temporal. La dinámica se introduce como un “truco” para calcular promedios térmicos.

Esta técnica puede ser útil en muchos casos, por ejemplo en sistemas con Hamiltonianos altamente no locales, pero presentan una enorme desventaja que es la introducción de errores sistemáticos debido a la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales. Alternativa MÉTODOS DE MONTE CARLO.