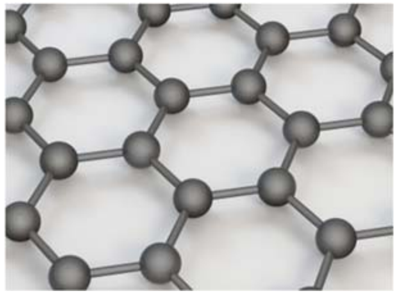
Κλασσική ατομιστική προσομοίωση

Προσομοίωση Monte Carlo



Δ.Γ. Παπαγεωργίου

Λίγη ιστορία

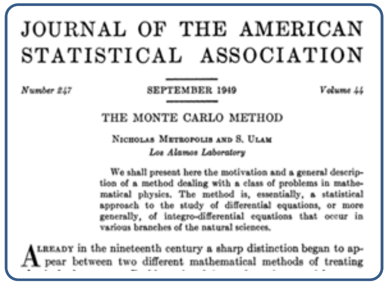
1777 Georges Louis LeClerc, Comte de Buffon: Θεωρητική πρόβλεψη για το πείραμα τυχαίας ρίψης βελόνας.

1901 Lazzerini: Πειραματική επιβεβαίωση της πρόβλεψης του LeClerc.

Τέλος 2ου παγκόσμιου πολέμου Neumann, Ulam, Metropolis: Μελέτη διάχυσης νετρονίων σε σχάσιμο υλικό.

1949 Metropolis, Ulam: Πρώτη περιγραφή της μεθόδου.

1953 Metropolis et al.: Εφαρμογή της μεθόδου για την καταστατική εξίσωση διοδιάστατου συστήματος σκληρών σφαιρών.



JOURNAL OF THE AMERICAN STATISTICAL ASSOCIATION

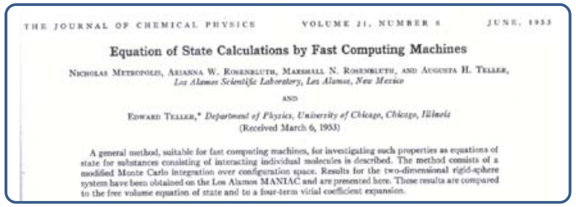
Number 247 SEPTEMBER 1949 *Volume 44*

THE MONTE CARLO METHOD

NICHOLAS METROPOLIS AND S. ULAM
Los Alamos Laboratory

We shall present here the motivation and a general description of a method dealing with a class of problems in mathematical physics. The method is, essentially, a statistical approach to the study of differential equations, or more generally, of integro-differential equations that occur in various branches of the natural sciences.

ALREADY in the nineteenth century a sharp distinction began to appear between two different mathematical methods of treating



THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 21, NUMBER 6 JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

AND

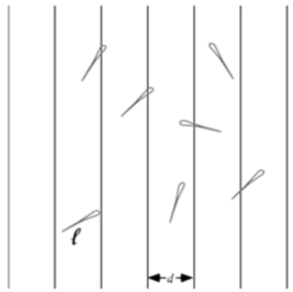
EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*
(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional rigid-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

Στοχαστικά πειράματα τύπου ευστοχίας-αστοχίας

Georges Louis LeClerc, Comte de Buffon 1777

- Θεωρήστε παράλληλες γραμμές που απέχουν d.
- Ρίχνουμε τυχαία μια βελόνα μήκους l πάνω στις γραμμές.
- Ποια είναι η πιθανότητα η βελόνα να τμήσει μια γραμμή ;



Αναλυτική λύση

Για $l \le d$ (μικρή βελόνα) $P_{\text{short}} = \dfrac{2l}{\pi d}$

Για $l > d$ (μεγάλη βελόνα) $P_{\text{long}} = \dfrac{2}{\pi}\cos^{-1}\dfrac{d}{l} + \dfrac{2}{\pi}\dfrac{l}{d}\left(1-\sqrt{1-\left(\dfrac{d}{l}\right)^2}\right)$

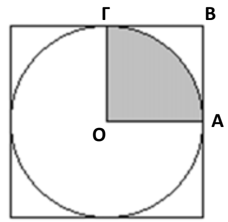
Πειραματική επιβεβαίωση

$$P_{\text{short}} = \frac{N_{\text{cross}}}{N_{\text{total}}} = \frac{2l}{\pi d} \rightarrow \boxed{\pi = \frac{N_{\text{total}}}{N_{\text{cross}}}\frac{2l}{d}}$$

1901 Lazzerini: Έκανε 3407 τυχαίες ρίψεις και υπολόγισε μια προσέγγιση του π ≈3.1415929

Georges-Louis LeClerc, Comte de Buffon 1707-1788

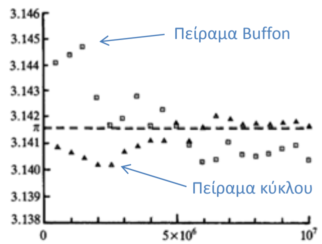
Στοχαστικά πειράματα τύπου ευστοχίας-αστοχίας



- Θεωρήστε ένα κύκλο ακτίνας 1 και το περιγεγραμμένο τετράγωνο.
- Κάνουμε N_{total} τυχαίες ρίψεις στο τετράγωνο ΟΑΒΓ χρησιμοποιώντας αριθμούς από μια ομοιόμορφη κατανομή.
- Μετράμε πόσες ρίψεις N_{hit} πέφτουν εντός του κύκλου (σκιασμένη περιοχή).
- Η πιθανότητα να βρεθεί μια ρίψη στη σκιασμένη περιοχή ισούται με το λόγο των εμβαδών:

$$P = \frac{E_{\text{circle}}}{E_{\text{square}}} = \frac{\pi}{4} \approx \frac{N_{\text{hit}}}{N_{\text{total}}} \rightarrow \boxed{\pi \approx 4\frac{N_{\text{hit}}}{N_{\text{total}}}}$$

- Το σφάλμα είναι ανάλογο του $\dfrac{1}{\sqrt{N_{\text{total}}}}$
- Μετά από 10^7 ρίψεις το αποτέλεσμα έχει μόνο 3 ψηφία σωστά (ο Lazzerini είχε ένα τυχερό απόγευμα !!)



Εκτίμηση του αριθμού π σαν συνάρτηση των τυχαίων ρίψεων.
Computer Simulation of Liquids, M.P. Allen, D.J. Tildesley

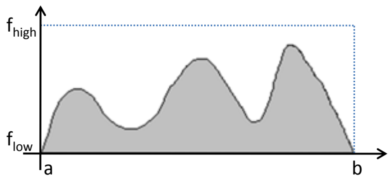
Ολοκλήρωση ευστοχίας-αστοχίας

- Θέλουμε να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα

$$I = \int_a^b f(x)dx$$

- Γνωρίζουμε ότι η συνάρτηση f(x) περικλείεται σε παραλληλόγραμμο με

$$a \le x \le b \qquad f_{\text{low}} \le f(x) \le f_{\text{high}}$$



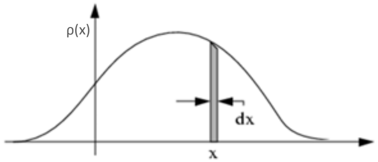
Ολοκλήρωση ευστοχίας-αστοχίας

1. Παράγουμε N_{total} ζεύγη τυχαίων σημείων (x_i,y_i) με $a \le x_i \le b$ και $f_{low} \le y_i \le f_{high}$
2. Μετράμε τα σημεία N_s που πέφτουν εντός της σκιασμένης περιοχής, δηλαδή ικανοποιούν τη συνθήκη $y_i < f(x_i)$
3. Η πιθανότητα να πέσει ένα σημείο εντός της σκιασμένης περιοχής είναι ο λόγος των εμβαδών της σκιασμένης περιοχής / παραλληλογράμμου.

$$P = \frac{I}{(b-a)(f_{\text{high}} - f_{\text{low}})} \approx \frac{N_s}{N_{total}} \quad \rightarrow \quad I \approx (b-a)(f_{\text{high}} - f_{\text{low}})\frac{N_s}{N_{total}}$$

Κατανομές πιθανότητας τυχαίων αριθμών

- Οι τυχαίοι αριθμοί επιλέγονται με βάση τη συνάρτηση κατανομής πιθανότητας ρ(x).
- Η ρ(x) δείχνει πόσο «πυκνοί» είναι οι τυχαίοι αριθμοί σε κάθε σημείο του διαστήματος μέσα στο οποίο επιλέγονται.



ρ(x)dx = πιθανότητα η τυχαία μεταβλητή να είναι μεταξύ x και x+dx

- $\rho(x) > 0$ και $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)dx = 1$
- Το πλήθος των τυχαίων αριθμών που θα βρεθούν εντός διαστήματος $[x_1,x_2]$ επί συνόλου N_{total} είναι:

$$N = N_{\text{total}} \int_{x_1}^{x_2} \rho(x)dx$$

Μέση τιμή της κατανομής

$$\mu = \int x\rho(x)dx$$

Διακύμανση

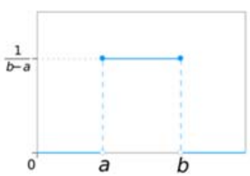
$$\sigma^2 = \int (x-\mu)^2 \rho(x)dx$$

Αν x είναι τυχαία μεταβλητή που υπακούει την κατανομή ρ(x), τότε η μέση τιμή της συνάρτησης f(x) είναι:

$$\tilde{f} = \int f(x)\rho(x)dx$$

Συνήθεις κατανομές πιθανότητας

Ομοιόμορφη κατανομή

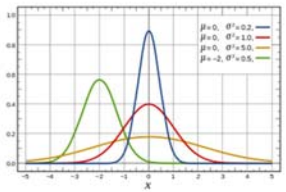


$$\rho(x) = \frac{1}{b-a}$$

$$\mu = \frac{a+b}{2}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{12}(a+b)^2$$

Κατανομή Gauss ή κανονική κατανομή

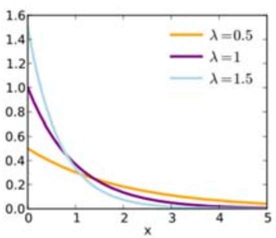


$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Μέση τιμή μ

Διακύμανση σ^2

Εκθετική κατανομή

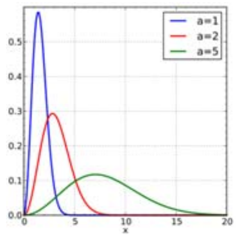


$$\rho(x) = \lambda e^{-\lambda x}$$

$$\mu = \frac{1}{\lambda}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{\lambda^2}$$

Κατανομή Maxwell-Boltzmann



$$\rho(v) = 4\pi v^2 \sqrt{\frac{1}{(2\pi a)^2}}\, e^{-\frac{v^2}{2a^2}}$$

$$a = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \qquad \mu = 2a\sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

$$\sigma^2 = \frac{a^2(3\pi - 8)}{\pi}$$

Ολοκλήρωση με τη μέθοδο της μέσης τιμής

Θεωρήστε το ολοκλήρωμα

$$I = \int_a^b g(x)dx$$

Υποθέστε ότι η g(x) μπορεί να γραφεί ως:

$$g(x) = f(x)\rho(x)$$

όπου ρ(x) μια κατανομή πιθανότητας με

$$\rho(x) > 0 \quad \text{και} \quad \int \rho(x)dx = 1$$

Τότε το ολοκλήρωμα είναι η μέση τιμή της συνάρτησης f(x) χρησιμοποιώντας τυχαίους αριθμούς που λαμβάνονται από την κατανομή ρ(x).

Ολοκλήρωση με τη μέθοδο μέσης τιμής

1. Παράγουμε N τυχαίους αριθμούς x_i με $a \le x_i \le b$ από την κατανομή ρ(x).
2. Το ολοκλήρωμα προσεγγίζεται ως:

$$I \approx \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f(x_i)$$

Το σφάλμα είναι ανάλογο του $\frac{1}{\sqrt{N}}$

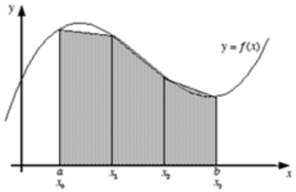
Δειγματοληψία σπουδαιότητας
Importance sampling

Η συνάρτηση ρ(x) πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε οι τυχαίοι αριθμοί να δειγματοληπτούν περιοχές της f(x) που **συνεισφέρουν σημαντικά** στη μέση τιμή.

Αιτιοκρατικός υπολογισμός ολοκληρώματος

Η μέθοδος του τραπεζίου

$$I = \int_a^b f(x)dx$$



- Χωρίζουμε το διάστημα ολοκλήρωσης σε n ίσα υποδιαστήματα.
- Η συνάρτηση f(x) μεταξύ δύο σημείων προσεγγίζεται από μια ευθεία.
- Σε κάθε υποδιάστημα το ολοκλήρωμα προσεγγίζεται από το εμβαδό ενός τραπεζίου.

$$I = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} h\left(f(x_{i-1}) + f(x_i) \right)$$

με σφάλμα ολοκλήρωσης $\propto 1/n^2$

Άλλες γνωστές μέθοδοι

- Μέθοδος του ορθογωνίου
  - Η συνάρτηση προσεγγίζεται από μια σταθερά .
  - Σφάλμα $\approx 1/n^2$
- Μέθοδος Simpson
  - Η συνάρτηση προσεγγίζεται από μια παραβολή.
  - Σφάλμα $\approx 1/n^4$
- Γενική περίπτωση: Μέθοδοι Newton-Cotes
  - Η συνάρτηση προσεγγίζεται από ένα πολυώνυμο βαθμού k

Σε όλες τις περιπτώσεις καταλήγουμε σε άθροισμα της μορφής:

$$I = \sum_{i=1}^{n} w_i f(x_i)$$

Πολυδιάστατα ολοκληρώματα

Αν εφαρμόσουμε μια αιτιοκρατική μέθοδο ολοκλήρωσης σε πολυδιάστατο ολοκλήρωμα πχ:

$$I = \int\int\int\int\int f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)\, dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4\, dx_5$$

Θα καταλήξουμε σε ένα τύπο της μορφής:

$$I = \sum_{i_1=1}^{n}\sum_{i_2=1}^{n}\sum_{i_3=1}^{n}\sum_{i_4=1}^{n}\sum_{i_5=1}^{n} w_{i_1} w_{i_2} w_{i_3} w_{i_4} w_{i_5} f(x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}, x_{i_4}, x_{i_5})$$

Προβλήματα

- Το πλήθος των υπολογισμών της συνάρτησης αυξάνει με τη διάσταση ως n^d
- Το σφάλμα ολοκλήρωσης χειροτερεύει !!

Θεώρημα Bakhavalov

Αν σε μια συμβατική μέθοδο ολοκλήρωσης σε μια διάσταση το σφάλμα είναι ανάλογο του $1/n^a$
τότε για d διαστάσεις το σφάλμα είναι ανάλογο του $1/n^{a/d}$

Στις μεθόδους ολοκλήρωσης Monte Carlo το σφάλμα είναι πάντα ανάλογο του $1/\sqrt{N}$ ανεξάρτητα από τη διάσταση της συνάρτησης.

Οι μέθοδοι ολοκλήρωσης Monte Carlo υπερτερούν έναντι των συμβατικών για ολοκληρώματα πολλών διαστάσεων.

Nikolai Sergeevich Bakhvalov 1934-2005

Που χρειαζόμαστε την πολυδιάστατη ολοκλήρωση ;

Η τιμή μιας ιδιότητας A είναι:

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{ens}} = \int d\Gamma\, A(\Gamma)\rho(\Gamma)$$

Η κατανομή πιθανότητας στο ισόθερμο στατιστικό σύνολο είναι:

$$\rho_{NVT} = \frac{e^{-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}}}{Q_{NVT}}$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int dr dp\, e^{-\frac{H(r,p)}{k_B T}} =$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \left(\int dp\, e^{-\frac{K(p)}{k_B T}} \right)\left(\int dr\, e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} \right) =$$

$$= Q^K_{NVT}\, Q^U_{NVT}$$

$$Q^K_{NVT} = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \qquad \Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

Θερμικό μήκος κύματος de Broglie

$$Q^U_{NVT} = \frac{1}{V^N} Z_{NVT} \qquad Z_{NVT} = \int dr\, e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}$$

$$A_{\text{obs}} = \int d\Gamma\, A(\Gamma)\rho(\Gamma) = \frac{V^N}{Q^K_{NVT}} \int dr A(r) \frac{e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}}{Z_{NVT}}$$

Για να υπολογίσουμε τη μέση τιμή μιας ιδιότητας A στο στατιστικό σύνολο χρειαζόμαστε πολυδιάστατη ολοκλήρωση

Αλυσίδες Markov

Ακολουθία δοκιμών που ικανοποιεί τις συνθήκες:

1) Το αποτέλεσμα μιας δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο αποτελεσμάτων Γ_1, Γ_2,… που ονομάζεται χώρος καταστάσεων.
2) Το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής εξαρτάται μόνο από την αμέσως προηγούμενη δοκιμή («μνήμη» ενός μόνο βήματος).

Η πιθανότητα να γίνει μετάβαση από την κατάσταση m στην κατάσταση n δίνεται από το στοιχείο π_{nm} του πίνακα μετάβασης **π**.

Προφανώς $\sum_n \pi_{nm} = 1$

Προς Από

Έστω $\boldsymbol{\rho}^{(0)}$ ή αρχική κατανομή πιθανοτήτων του συστήματος. Μετά από ένα βήμα, έχουμε:

$$\rho_n^{(1)} = \sum_m \pi_{nm} \rho_m^{(0)}$$

ή σε μορφή πίνακα: $\boldsymbol{\rho}^{(1)} = \boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{(0)}$

Γενικά μετά από k βήματα:

$$\boldsymbol{\rho}^{(k)} = \boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{(k-1)} = \boldsymbol{\pi}^k \boldsymbol{\rho}^{(0)}$$

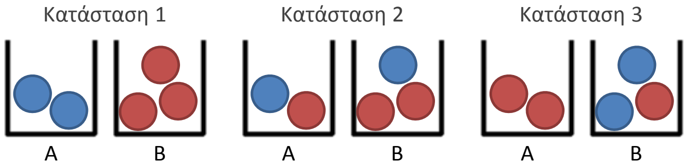
Το όριο για μεγάλο αριθμό μεταβάσεων υπάρχει και είναι μοναδικό (θεώρημα Perron-Frobenius):

$$\lim_{k\to\infty} \boldsymbol{\rho}^{(k)} = \boldsymbol{\rho}^{eq}$$

Αλυσίδες Markov στις οποίες μπορεί κανείς να πάει από οποιαδήποτε κατάσταση σε οποιαδήποτε άλλη ονομάζονται **εργοδικές** ή **μη αναγώγιμες**. Η συνθήκη εργοδικότητας σημαίνει ότι όλα τα στοιχεία του $\boldsymbol{\pi}^k$ είναι μη μηδενικά για κάποια δύναμη k.

Παράδειγμα αλυσίδας Markov

Θεωρείστε δύο δοχεία A και B με δύο μπλε και τρεις κόκκινες μπάλες κατανεμημένες έτσι ώστε στο δοχείο A να υπάρχουν πάντα δύο μπάλες και στο B τρεις. Μπάλες του ιδίου χρώματος δεν ξεχωρίζονται. Το σύστημα έχει τρείς δυνατές καταστάσεις:

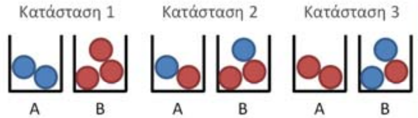


Οι μεταβάσεις γίνονται επιλέγοντας τυχαία μια μπάλα από το δοχείο A, μια άλλη από το B και ανταλλάσσοντας τις θέσεις τους.

Ποια είναι η τελική πιθανότητα ρ_1, ρ_2, ρ_3 των τριών καταστάσεων μετά από μεγάλο αριθμό μεταβάσεων ;

Andrey Markov 1856-1922

Παράδειγμα αλυσίδας Markov



Κατασκευή του πίνακα μετάβασης

Από την κατάσταση 1

Για να μείνουμε στην κατάσταση 1 $\pi_{11}=0$

Για να πάμε στην κατάσταση 2 $\pi_{21}=1$

Για να πάμε στην κατάσταση 3 $\pi_{31}=0$

Από την κατάσταση 2

Για να πάμε στην κατάσταση 1 $\pi_{12}=\frac{1}{2}\frac{1}{3}=\frac{1}{6}$

Για να μείνουμε στην κατάσταση 2 $\pi_{22}=\frac{1}{2}\frac{1}{3}+\frac{1}{2}\frac{2}{3}=\frac{1}{2}$

Για να πάμε στην κατάσταση 3 $\pi_{32}=\frac{1}{2}\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$

Από την κατάσταση 3

Για να πάμε στην κατάσταση 1 $\pi_{13}=0$

Για να πάμε στην κατάσταση 2

Για να μείνουμε στην κατάσταση 3 $\pi_{33}=1\frac{1}{3}=\frac{1}{3}$

Ο πίνακας μετάβασης είναι: $\boldsymbol{\pi}=\begin{pmatrix}0 & 1/6 & 0\\ 1 & 1/2 & 2/3\\ 0 & 1/3 & 1/3\end{pmatrix}$

Επειδή: $\boldsymbol{\pi}^2=\begin{pmatrix}1/6 & 1/12 & 1/9\\ 1/2 & 23/36 & 5/9\\ 1/3 & 10/36 & 1/3\end{pmatrix}$

ο πίνακας μετάβασης είναι εργοδικός.

Παράδειγμα αλυσίδας Markov

Ποια είναι η κατάσταση ισορροπίας $\boldsymbol{\rho}^{eq}$ μετά από πολλές μεταβάσεις ;

Επαναληπτική λύση

Επιλέγουμε μια αρχική εκτίμηση για τις πιθανότητες, πχ

$$\boldsymbol{\rho}^{(0)}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\end{pmatrix}$$

Μετά από μια σειρά τυχαίων μεταβάσεων οι πιθανότητες γίνονται:

$$\boldsymbol{\rho}^{(1)}=\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{(0)}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\rho}^{(2)}=\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{(1)}=\boldsymbol{\pi}^2\boldsymbol{\rho}^{(0)}=\begin{pmatrix}0.667 & 0.5 & 0.333\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\rho}^{(3)}=\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{(2)}=\boldsymbol{\pi}^3\boldsymbol{\rho}^{(0)}=\begin{pmatrix}0.083 & 0.638 & 0.277\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\rho}^{(4)}=\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{(3)}=\boldsymbol{\pi}^4\boldsymbol{\rho}^{(0)}=\begin{pmatrix}0.106 & 0.587 & 0.3\end{pmatrix}$$

Αναλυτική λύση

Στην κατάσταση ισορροπίας το διάνυσμα $\boldsymbol{\rho}$ δεν αλλάζει. Πρέπει δηλαδή

$$\boldsymbol{\rho}^{eq}=\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}^{eq}\quad\rightarrow$$

$$(\boldsymbol{\pi}-\mathbf{I})\boldsymbol{\rho}^{eq}=0\quad\rightarrow$$

Το ρ^{eq} είναι ιδιοδιάνυσμα του πίνακα $\boldsymbol{\pi}$ με ιδιοτιμή 1

$$\left.\begin{aligned}-\rho_1+\frac{1}{6}\rho_2\qquad &=0\\ \rho_1-\frac{1}{2}\rho_2+\frac{2}{3}\rho_3 &=0\\ +\frac{1}{3}\rho_2-\frac{2}{3}\rho_3 &=0\end{aligned}\right\}\ \text{Σύστημα 3 ομογενών εξισώσεων με 3 αγνώστους}$$

$$\rho_1+\rho_2+\rho_3=1\ \leftarrow\ \text{Συνθήκη κανονικοποίησης}$$

Η λύση είναι

$$\boldsymbol{\rho}^{eq}=\begin{pmatrix}0.1 & 0.6 & 0.3\end{pmatrix}$$

Δειγματοληψία σπουδαιότητας

- Στην περίπτωση ατομικών συστημάτων ο πίνακας μετάβασης είναι εξαιρετικά μεγάλος.
- Σε αντίθεση με το παράδειγμα των δύο δοχείων **τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης είναι άγνωστα,** όμως είναι γνωστή η τελική κατανομή $\rho = \rho_{NVT}$
- Θέλουμε να βρούμε μια αποτελεσματική αριθμητική διαδικασία δειγματοληψίας του χώρου σύμφωνα με την κατανομή ρ.
- Η δειγματοληψία συνίσταται στην κατασκευή μιας αλυσίδας Markov με διαδοχικές καταστάσεις του συστήματος Γ_1, Γ_2, … $\Gamma_{Ntrials}$
- Κάθε κατάσταση Γ_k μπορεί να εμφανίζεται περισσότερες από μια φορές έτσι ώστε να ανταποκρίνεται στην δοσμένη πιθανότητα $\rho(\Gamma_k)$.
- Αν μπορέσουμε να δημιουργήσουμε αυτή την ακολουθία καταστάσεων τότε θα μπορέσουμε να υπολογίσουμε τη μέση τιμή οποιασδήποτε ιδιότητας ως προς την κατανομή πιθανοτήτων ρ:

$$\langle A\rangle=\frac{1}{N_{\mathrm{trials}}}\sum_{k=1}^{N_{\mathrm{trials}}}A(\Gamma_k)$$

Μέθοδος Metropolis

Ο πίνακας μετάβασης επιλέγεται ως:

$$\pi_{nm} = \alpha_{nm} \qquad \rho_n \geq \rho_m \qquad n \neq m$$

$$\pi_{nm} = \alpha_{nm}\frac{\rho_n}{\rho_m} \qquad \rho_n < \rho_m \qquad n \neq m$$

$$\pi_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} \pi_{nm} \qquad n = m$$

Ο α ονομάζεται υποκείμενος πίνακας της αλυσίδας Markov, είναι συμμετρικός

$$\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$$

και ικανοποιεί

$$\sum_n \alpha_{nm} = 1$$

Nicholas Metropolis 1915-1999

Ο πίνακας μετάβασης γράφεται και ως:

$$\pi_{nm} = \alpha_{nm} \min\left(1, \frac{\rho_n}{\rho_m}\right)$$

Πιθανότητα μετάβασης — Πιθανότητα να επιχειρηθεί κίνηση — Πιθανότητα αποδοχής

Τα στοιχεία του πίνακα **π** υπακούουν τη συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας:

$$\rho_m \pi_{nm} = \rho_n \pi_{mn}$$

Αθροίζοντας ως προς όλες τις καταστάσεις m λαμβάνουμε

$$\sum_m \rho_m \pi_{nm} = \sum_m \rho_n \pi_{mn} = \rho_n \sum_m \pi_{mn} = \rho_n$$

Η σε μορφή πίνακα: $\boldsymbol{\pi\rho} = \boldsymbol{\rho}$

Μέθοδος Metropolis

- Δεδομένης μιας κατάστασης m κατασκευάζεται η επόμενη δοκιμαστική κατάσταση n, επιλέγοντας τυχαία ένα άτομο i και μετατοπίζοντας το τυχαία μέσα σε κύβο R πλευράς $2\delta_{rmax}$.
- Υπάρχουν N_R νέες δυνατές θέσεις του ατόμου i.
- Τα στοιχεία του υποκείμενου πίνακα α επιλέγονται ως

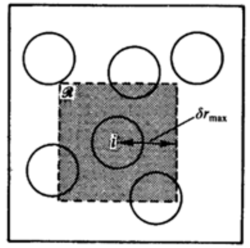
$$\alpha_{nm} = 1/N_R \qquad \vec{r}_i \in R$$

$$\alpha_{nm} = 0 \qquad \vec{r}_i \notin R$$

- Με την επιλογή αυτή οι κινήσεις επιχειρούνται μόνο μεταξύ καταστάσεων που είναι κοντά μεταξύ τους.
- Τα στοιχεία του πίνακα α είναι μηδέν εκτός από κάποια που αντιστοιχούν σε ζεύγη γειτονικών καταστάσεων.
- Τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης π εξαρτώνται από τις σχετικές πιθανότητες των καταστάσεων m,n

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\dfrac{e^{-U_n/k_BT}}{Z_{NVT}}}{\dfrac{e^{-U_m/k_BT}}{Z_{NVT}}} = \frac{e^{-U_n/k_BT}}{e^{-U_m/k_BT}} = e^{-(U_n-U_m)/k_BT} = e^{-\delta U_{nm}/k_BT}$$

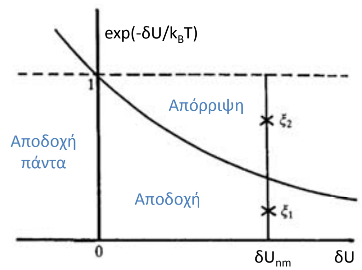
Κατάσταση m



Computer Simulation of Liquids, M.P. Allen, D.J. Tildesley

Μέθοδος Metropolis

Αν $\delta U_{nm} \leq 0$ τότε η δοκιμαστική κατάσταση έχει μικρότερη ενέργεια και γίνεται αποδεκτή ως η νέα κατάσταση του συστήματος.



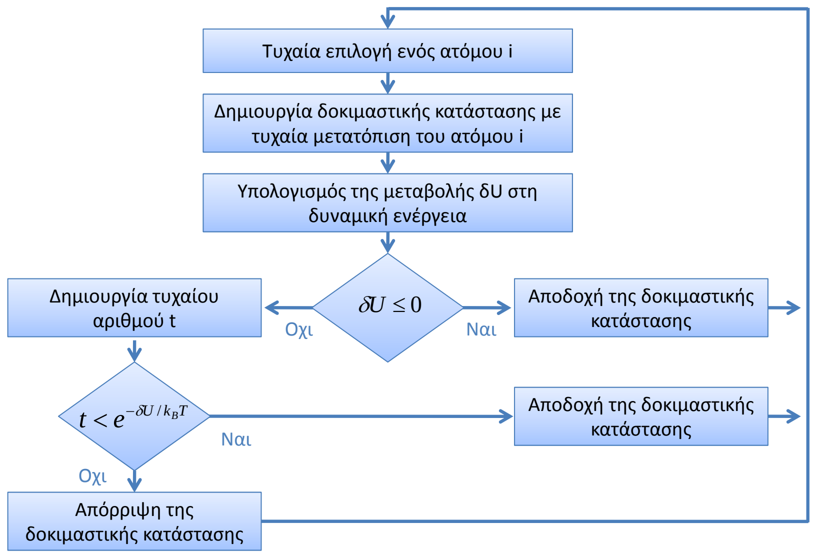
Αν $\delta U_{nm} > 0$ τότε η δοκιμαστική κατάσταση έχει μεγαλύτερη ενέργεια και γίνεται αποδεκτή με πιθανότητα

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = e^{-\delta U_{nm}/k_BT}$$

Αποδοχή με πιθανότητα

- Παράγουμε ένα τυχαίο αριθμό ξ στο διάστημα (0,1) από την ομοιόμορφη κατανομή.
- Ο αριθμός ξ συγκρίνεται με $e^{-\delta U_{nm}/k_BT}$
- Εάν είναι μικρότερος τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή ειδάλλως απορρίπτεται.

Τυπικός αλγόριθμος Monte Carlo



Προσομοίωση Monte Carlo στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο

Σταθερά: Πλήθος ατόμων N
Πίεση P
Θερμοκρασία T

Η πυκνότητα πιθανότητας στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο είναι:

$$\rho_{NPT}(r,V) = \frac{1}{Z_{NPT}} e^{-\frac{U+PV}{k_B T}}$$

Μια οποιαδήποτε ιδιότητα A υπολογίζεται ως:

$$\langle A \rangle_{NPT} = \int dV \int dr A(r,V) \rho_{NPT}(r,V)$$

Χρησιμοποιούμε ανηγμένες συντεταγμένες $s_i = r_i / L$
όπου L η διάσταση του κουτιού (κύβου) της προσομοίωσης.

Οι ανηγμένες συντεταγμένες δείχνουν τη σχετική θέση των ατόμων ως προς τα όρια του κουτιού και έχουν τιμές

$$0 \le s_i \le 1$$

Η πιθανότητα στο στοιχείο του πολυδιάστατου χώρου είναι:

$$\rho(r,V)drdV = \rho(r,V)L^{3N}dsdV = \\ = V^N \rho(r,V)dsdV$$

Προσομοίωση Monte Carlo στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο

Η πυκνότητα πιθανότητας στις ανηγμένες συντεταγμένες είναι:

$$\rho_{NPT}(s,V) = V^N \rho_{NPT}(r,V) =$$

$$= \frac{1}{Z_{NPT}} V^N e^{-\frac{U+PV}{k_B T}} =$$

$$= \frac{1}{Z_{NPT}} e^{\ln V^N} e^{-\frac{U+PV}{k_B T}} =$$

$$= \frac{1}{Z_{NPT}} e^{-\frac{U+PV}{k_B T} + N \ln V}$$

Ο λόγος πιθανοτήτων δύο καταστάσεων είναι:

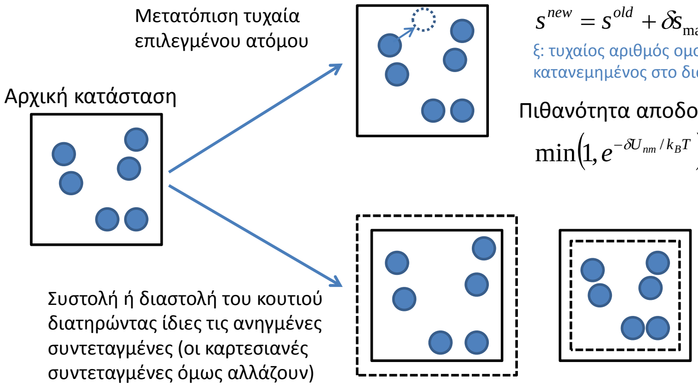
$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\dfrac{e^{-(U_n+PV_n)/k_BT + N\ln V_n}}{Z_{NVT}}}{\dfrac{e^{-(U_m+PV_m)/k_BT + N\ln V_m}}{Z_{NVT}}} =$$

$$= \frac{e^{-(U_n+PV_n)/k_BT + N\ln V_n}}{e^{-(U_m+PV_m)/k_BT + N\ln V_m}} =$$

$$= e^{-(U_n-U_m)/k_BT - P(V_n-V_m)/k_BT + N\ln\frac{V_n}{V_m}} =$$

$$= e^{-(\delta U_{nm} + P\delta V_{nm})/k_BT + N\ln\frac{V_n}{V_m}}$$

Προσομοίωση Monte Carlo στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο – Βασικές κινήσεις



Μετατόπιση:

$$s^{new} = s^{old} + \delta s_{max}(2\xi - 1)$$

ξ: τυχαίος αριθμός ομοιόμορφα κατανεμημένος στο διάστημα (0,1)

Πιθανότητα αποδοχής:

$$\min\left(1, e^{-\delta U_{nm}/k_BT}\right)$$

Μεταβολή όγκου: $V^{new} = V^{old} + \delta V_{max}(2\xi - 1)$

Πιθανότητα αποδοχής: $\min\left(1, e^{-(\delta U + P\delta V)/k_BT + N\ln\frac{V_{new}}{V_{old}}}\right)$

Προσομοίωση Monte Carlo στο μεγαλο-κανονικό σύνολο

Σταθερά: Χημικό δυναμικό μ
Όγκος V
Θερμοκρασία T

Η πυκνότητα πιθανότητας είναι:

$$\rho_{\mu VT}(r,N) = \frac{1}{Z_{\mu VT}} \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} e^{-\frac{U-\mu N}{k_B T}}$$

Όπως και στο ισόθερμο-ισοβαρές χρησιμοποιούμε ανηγμένες συντεταγμένες $s_i = r_i / L$

Η πιθανότητα στο στοιχείο του πολυδιάστατου χώρου είναι:

$$\rho(r,N)dr = \rho(r,N)L^{3N}ds = \\ = V^N \rho(r,N)ds$$

Η πυκνότητα πιθανότητας στις ανηγμένες συντεταγμένες είναι:

$$\rho_{\mu VT}(s,N) = V^N \rho_{\mu VT}(r,N) =$$

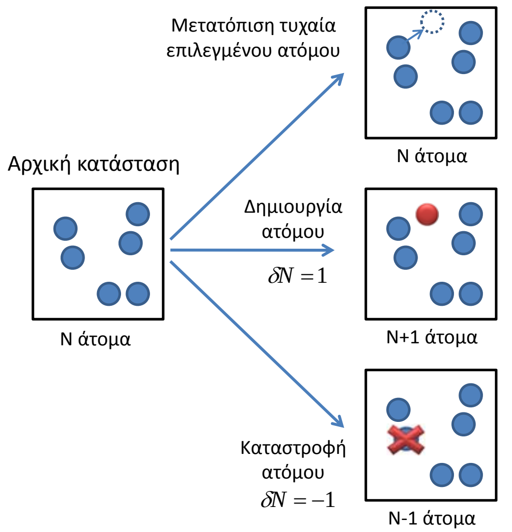
$$= \frac{1}{Z_{\mu VT}} \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} e^{-\frac{U-\mu N}{k_B T}} =$$

$$= \frac{1}{Z_{\mu VT}} e^{-\frac{U-\mu N}{k_B T} - \ln N! - 3N\ln\Lambda + N\ln V}$$

Ο λόγος πιθανοτήτων δύο καταστάσεων είναι:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = e^{-\frac{\delta U}{k_B T} + \frac{\mu \delta N}{k_B T} - \ln\frac{N_{new}!}{N_{old}!} - 3\delta N\ln\Lambda + \delta N\ln V}$$

Προσομοίωση Monte Carlo στο μεγαλο-κανονικό σύνολο – Βασικές κινήσεις



Πιθανότητες αποδοχής

$$\min\left(1, e^{-\delta U_{nm}/k_B T}\right)$$

$$\min\left(1, \frac{V}{(N+1)\Lambda^3} e^{-\frac{U-\mu}{k_B T}}\right)$$

$$\min\left(1, \frac{N\Lambda^3}{V} e^{-\frac{U-\mu}{k_B T}}\right)$$