

侍

Free Energies



Energias Libres

Potencial Quimico

Para una sola especie presente

$$\begin{aligned}\mu &= \left[\frac{\partial G}{\partial N} \right]_{P,T} \\ &= \left[\frac{\partial A}{\partial N} \right]_{V,T} \\ &= -T \left[\frac{\partial S}{\partial N} \right]_{V,E}\end{aligned}$$

Para mas de una especie

$$\mu_a = \left[\frac{\partial G}{\partial N} \right]_{P,T,N_{b \neq a}}$$

Usando las formas usuales

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\lambda^{dN} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 ds^{3N} \exp[-\beta U(s^{3N}; L)]$$

Donde usamos las coordenadas escaleadas

$$s^{3N} = r^{3N}/L$$

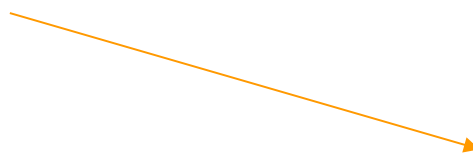
WIDOM particle insertion model

$$\begin{aligned} A(N, V, T) &= -kT \ln Q \\ &= -kT \ln \left(\frac{V^N}{\lambda^{dN} N!} \right) - kT \ln \left[\int_0^1 \dots \int_0^1 ds^{3N} \exp[-\beta U(s^{3N}; L)] \right] \\ &= A_{id}(N, V, T) + A_{ex}(N, V, T) \end{aligned}$$

Como ya vimos

$$\mu = kT \ln \left(\frac{Q_{N+1}}{Q_N} \right)$$

Que puede ser reescrito



Calculo del potencial quimico μ

$$U(x_1, y_1, \dots) = \sum_{2 \leq j \leq N} \zeta u(r_{1j}) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})$$

Si $\zeta = 1$ la particula 1 interactua en un pie de igualdad con el resto del sistema

Si $\zeta = 0$ la particula 1 no interactua

$$\mu = \left. \frac{\partial A}{\partial N} \right|_{V, T}$$

Tomamos en cuenta ahora que $\mu = \left. \frac{\partial A}{\partial N} \right|_{V, T}$ entonces

$$\mu = A(N, V, T) - A(N-1, V, T)$$

Escribimos $-\frac{A}{kT} = \log Z_N - \log N! - 3N \log \lambda$ de donde

$$-\frac{\mu}{kT} = \log \frac{Z_N}{Z_{N-1}} - \log N - \log \lambda^3$$

$$\mu = -(\log Z_N - \log Z_{N-1} + \log N! - \log(N-1)! \dots)$$

observar que se puede escribir

$$\frac{Z_N}{VZ_{N-1}} = \frac{1}{V} \int \frac{\exp[-\beta U(q^{N-1})] \exp[-\beta U(q^N, q^{N-1})] dq^N}{\int \exp[-\beta U(q^{N-1})] dq^{N-1}} =$$

$$\frac{Z_N}{VZ_{N-1}} = \frac{1}{V} \int \langle \exp(-\beta U(q^N, q^{N-1})) \rangle_{N-1} dq_N$$

$$\begin{aligned}
\mu &= kT \ln\left(\frac{Q_{N+1}}{Q_N}\right) \\
&= -kT \ln\left(\frac{V}{\lambda^d(N+1)}\right) - kT \left[\frac{\int ds^{N+1} \exp[-\beta U(s^{3N+3}; L)]}{\int ds^N \exp[-\beta U(s^{3N}; L)]} \right] \\
&= \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex}
\end{aligned}$$

Si ahora hacemos la separación de la energía en la $(N+1)$ interactuando con el resto obtenemos

$$\mu_{ex} = -kT \int ds_{N+1} \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_N$$

con $\Delta U = U(N+1) - U(N)$

Como se Calcula esto?

a) Se hace una simulacion comun de N, V, T

b) a intervalos fruentes se "genera una particula en s_{N+1}

c) se calcula ΔU y se promedia sobre las realizaciones del N, V, T

Esto no anda bien cuando hay que trabajar a densidades altas.

La extension al NPT ver Chem. Phys. Let.119(1985)149

Se podria pensar en calcular $\mu_{ex} = kT \ln\left(\frac{Q_N}{Q_{N+1}}\right)$ que es algo asi como retirar particulas, pero esto tiene problemas ...

Metodo de distribuciones superpuestas

Sean dos sistemas de N partículas con funciones de partición Q_0 y Q_1 , ambos en volumen V .

H_0 y H_1



Sea $\Delta A = A_1 - A_0$

$$\begin{aligned}\Delta A &= -kT \ln(Q_1/Q_0) \\ &= -kT \ln \left[\frac{\int ds^{3N} \exp(-\beta U_1)}{\int ds^{3N} \exp(-\beta U_0)} \right]\end{aligned}$$

- a) Se hace un Metropolis en el sistema 1 $\longrightarrow U_1$
- b) para cada configuracion del anterior se calcula la energia U_0 $\longleftarrow H_0$
- c) Se puede calcular $\Delta U = U_1 - U_0$ (para la misma configuracion!)

Se construye entonces la densidad de probabilidad de tener ΔU que llamamos $p_1(\Delta U)$

La cual puede ser expresado como (en el canonico)

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1}$$

con $q = \int ds^N \exp(-\beta U_1)$ que es la configuracional escaleada

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int ds^N \exp(-\beta(U_0 + \Delta U)) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1}$$

$$= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta(\Delta U)) \frac{\int ds^N \exp(-\beta U_0) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_0}$$

$$p_1(\Delta U) = \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta(\Delta U)) p_0(\Delta U)$$

$p_0(\Delta U)$ es la densidad de probabilidad de tener una diferencia ΔU .
(en una realización de boltzmann del sistema 0)

Como ΔA es

$$\Delta A = -kT \ln\left(\frac{q_1}{q_0}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{q_0}{q_1} = \exp(\beta \Delta A)$$

tenemos

$$\ln[p_1(\Delta U)] = \beta(\Delta A - \Delta U) + \ln[p_0(\Delta U)]$$

Entonces si se definen las funciones

$$f_0(\Delta U) = \ln[p_0(\Delta U)] - \frac{\beta\Delta U}{2}$$

y

$$f_1(\Delta U) = \ln[p_1(\Delta U)] + \frac{\beta\Delta U}{2}$$

$$\ln[p_1(\Delta U)] = \beta(\Delta A - \Delta U) + \ln[p_0(\Delta U)]$$

De este modo

$$f_1(\Delta U) = \beta(\Delta A - \Delta U) + \ln[p_0(\Delta U)] + \frac{\beta\Delta U}{2}$$

$$= \beta(\Delta A) - \frac{\beta\Delta U}{2} + \ln[p_0(\Delta U)]$$

$$= f_0(\Delta U) + \beta(\Delta A)$$

En este caso lo que se hace es:

a partir de 2 realizaciones de MMC para los sistemas 0 y 1

se “fittean” f_0 y f_1 con los mismos polinomios + un offset

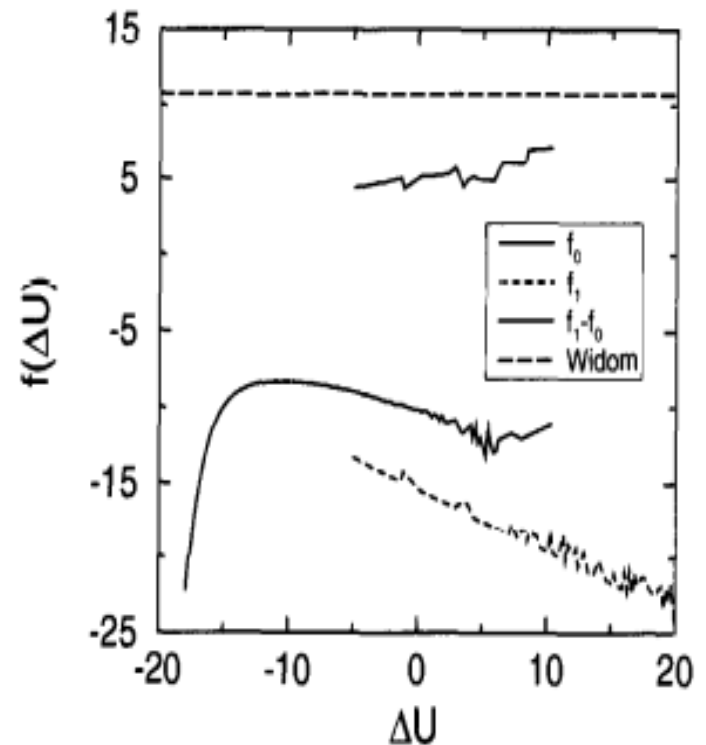
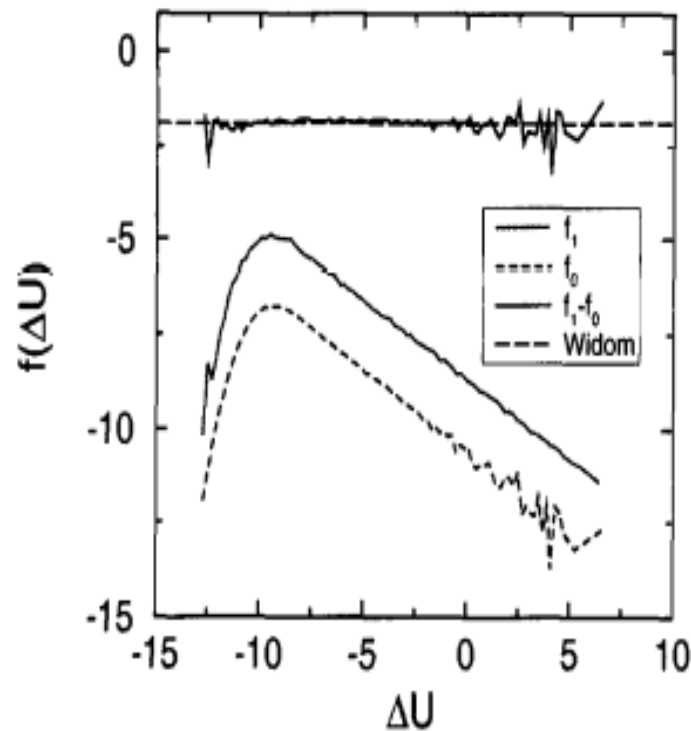
que resulta ser el termino asociado a ΔA

$$f_1(\Delta U) = f_0(\Delta U) + \beta \Delta A$$

Entonces para el caso del μ supongamos que el sistema 1 tiene N particulas interactuantes y el sistema 0 tiene $N - 1$ particulas interactuantes, entonces (la formula anterior da)

$$f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U) = \beta\mu_{ex}$$

En este caso,



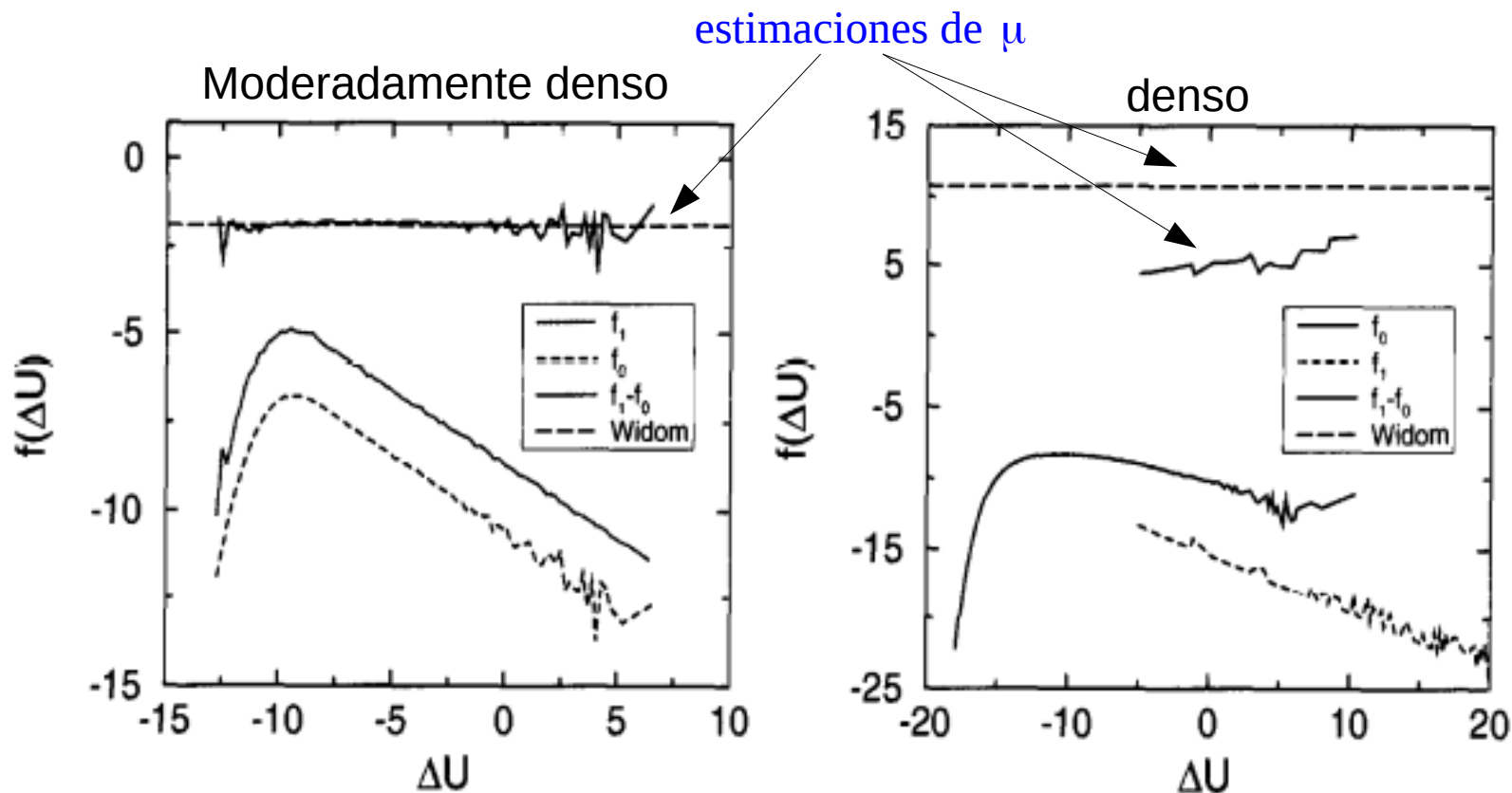


Figure 7.2: Comparison of the overlapping distribution function method and the Widom particle insertion scheme for measuring the chemical potential of the Lennard-Jones fluid at $T = 1.2$. The solid curve is the particle-insertion result, the dashed curve was obtained using the overlapping distribution method ($\beta\mu_{\text{ex}} = f_1 - f_0$). The units for $\beta\mu_{\text{ex}}$ are the same as for $f(\Delta U)$. The figure on the left corresponds to a moderately dense liquid ($\rho = 0.7$). In this case, the distributions overlap and the two methods yield identical results. The right-hand figure corresponds to a dense liquid ($\rho = 1.00$). In this case, the insertion probability is very low. The distributions f_0 and f_1 hardly overlap, and the two different estimates of $\beta\mu_{\text{ex}}$ do not coincide.

Single Histogram method

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 44, NUMBER 10

1 SEPTEMBER 1991-II

Critical behavior of the three-dimensional Ising model: A high-resolution Monte Carlo study

Alan M. Ferrenberg and D. P. Landau

Center for Simulational Physics, The University of Georgia, Athens, Georgia 30602

(Received 27 February 1991)

Tenemos en mente un sistema:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j .$$

Sea un MC realizada a $T = T_0$

Las Configuraciones del sistema estan distribuidas de acuerdo con

$$\exp(-\beta_0 E)$$

La probabilidad de observar un cierto valor de la energía y la magnetización es:

$$P_{K_0}(E, M) = \frac{1}{Z(K_0)} W(E, M) \exp(K_0 E)$$

Donde K_0 contiene al β y al J

numero de estados con

“Contando” sobre la realización de la simulación construimos $H(E, M)$
El Histograma $H(E, M)$ contiene la información del número de configuraciones caracterizadas por la *Energía* y la *magnetización*

$$P_{K_0}(E, M) \approx \frac{H(E, M)}{N}$$

$$H(E, M) = \frac{N}{Z(K_0)} \tilde{W}(E, M) \exp[K_0 E]$$

Donde $\tilde{W}(E, M)$ es una estimación de la verdadera densidad de estados que a partir del conocimiento del histograma puede ser expresada como

$$\tilde{W}(E, M) = H(E, M) \frac{Z(K_0)}{N} \exp[-K_0 E]$$

Para un valor cualquiera de K vale

$$P_K(E, M) = \frac{1}{Z(K)} W(E, M) \exp(KE)$$

Donde $W(E, M)$ no depende de K . Entonce aproximamos $W(E, M)$ por $\tilde{W}(E, M)$ y obtenemos.

$$P_K(E, M) = \frac{1}{Z(K)} W(E, M) \exp(KE)$$

$$= \frac{1}{Z(K)} H(E, M) \frac{Z(K_0)}{N} \exp[-K_0 E] \exp(KE)$$

$$= \frac{1}{Z(K)} Z(K_0) \frac{1}{N} H(E, M) \exp[\Delta KE]$$

LA Forma normalizada es

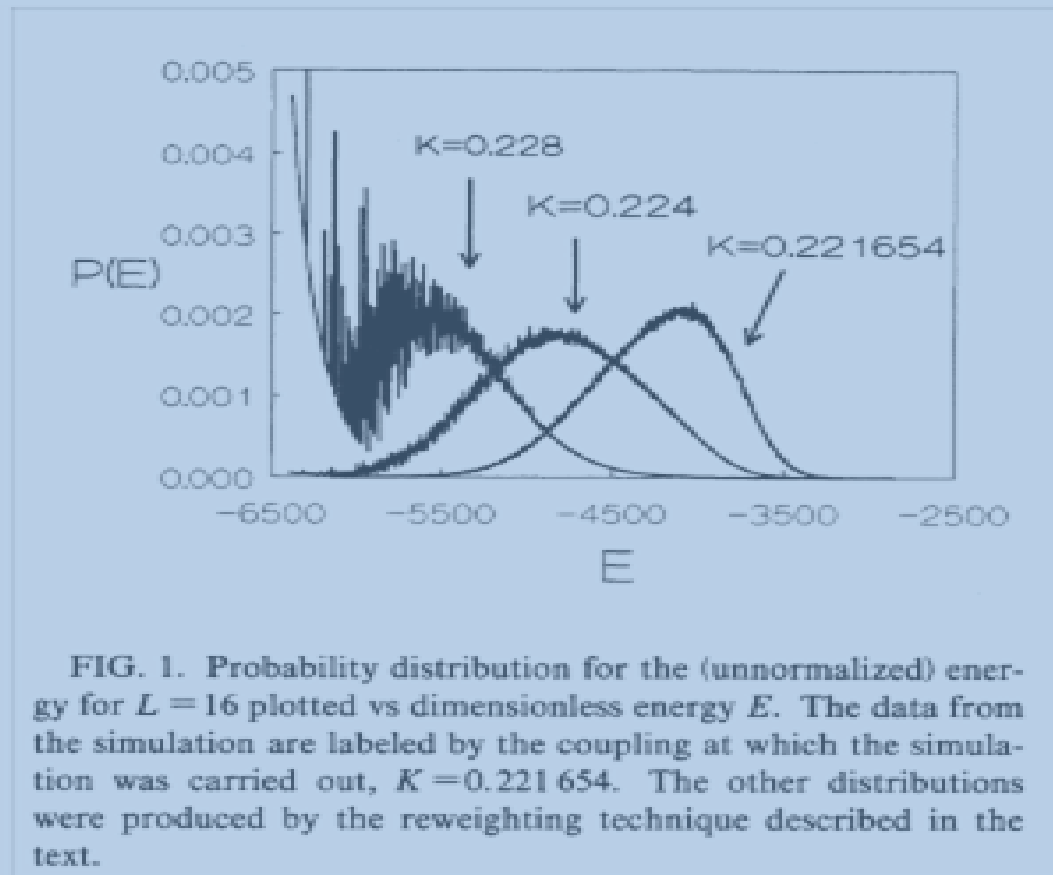
$$P_K(E, M) = \frac{H(E, M) \exp[\Delta K E]}{\sum_{E, M} H(E, M) \exp[\Delta K E]}$$

Con $\Delta K = (K_0 - K)$ y $H(E, M)$ medido en K_0 .

De esta forma , para una funcion $f(E, M)$ su valor medio se puede calcular en forma continua de K .

$$\langle f(E, M) \rangle_K = \sum_{E, M} f(E, M) P_K(E, M)$$

Si esto fuese exacto es ideal para buscar picos en valores medios que presumimos se comportan de ese modo.



El metodo del “single histogram” queda definido por

$$P_K(E, M) = \frac{H(E, M) \exp[\Delta KE]}{\sum_{E, M} H(E, M) \exp[\Delta KE]}$$

$$\langle f(E, M) \rangle_K = \sum_{E, M} f(E, M) P_K(E, M)$$

Integración termodinámica

Sea la energía libre de Helmholtz $A \equiv F$

$$F = k_B T \ln Q(N, V, T) \equiv -k_B T \ln \left(\frac{\int dp^N dr^N \exp[-\beta H(p^N, r^N)]}{\lambda^{dN} N!} \right)$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} = -P$$

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \sum_i E_i P_i \\ &= \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)} \\ &= \frac{\partial \ln \sum_i \exp(-E_i/k_B T)}{\partial 1/k_B T} \\ &= - \frac{\partial \ln Q}{\partial 1/k_B T},\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T} \right)_{VN} = E$$

$$\left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T} \right)_{VN} = E$$

Sea un potencial (U_1) para el cual
conocemos la termodinamica y otro para el
que no. (U_2)

$\lambda=0$
sistema de referencia

Entonces podemos contruir

$$U(\lambda) = (1-\lambda)U_I + \lambda U_{II}$$
$$U(\lambda) = U_I + \lambda(U_{II} - U_I)$$

Tipicamente se asigna a un Lennard Jones

$$\mathbf{F} = \left(-\frac{\partial V}{\partial x}, -\frac{\partial V}{\partial y} \right)$$

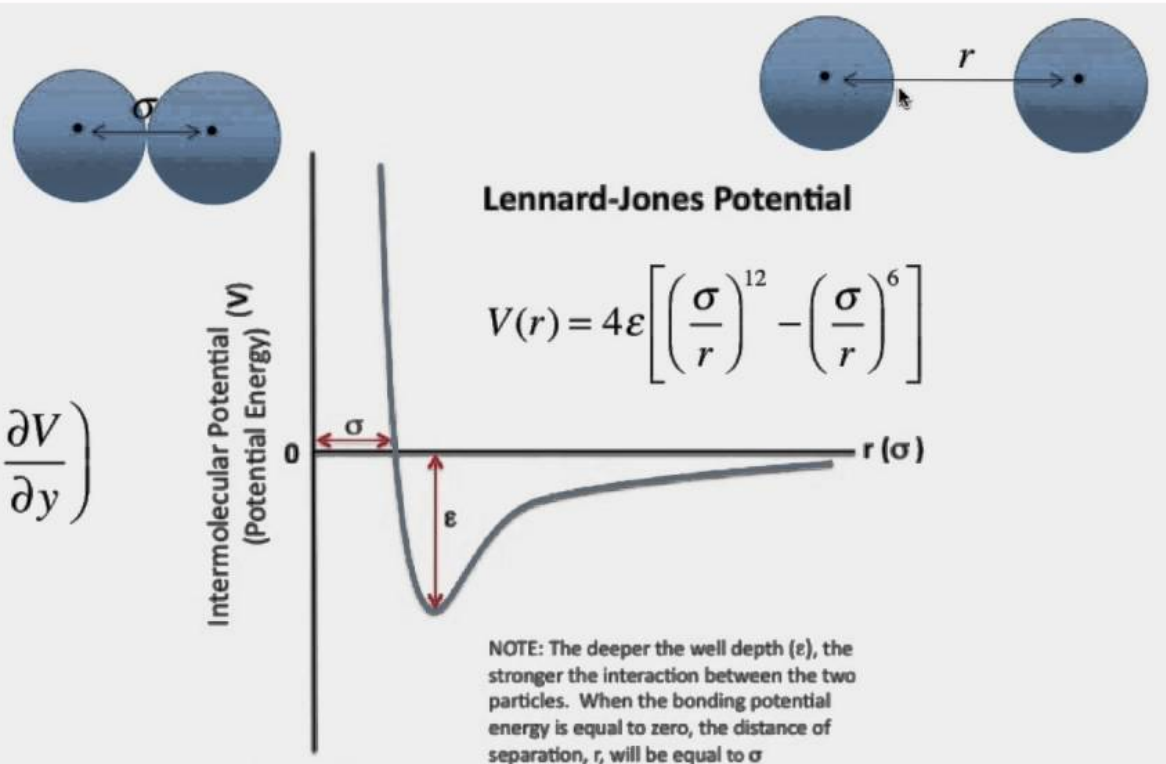


Figure B

$$r = \sqrt{(x(i) - x(j))^2 + (y(i) - y(j))^2}$$

Tendremos una Q que depende de λ

$$Q(N, V, T, \lambda) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\lambda)].$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{N, V, T} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q(N, V, T, \lambda) = -\frac{1}{\beta Q(N, V, T, \lambda)} \frac{\partial Q(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\int d\mathbf{r}^{3N} (\partial U(\lambda) / (\partial \lambda)) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int d\mathbf{r}^{3N} \exp[-\beta U(\lambda)]} \end{aligned}$$

$$= \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$$

De donde la diferencia es

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}.$$

Esta diferencia de energías libres se calcula como un promedio sobre el ensemble!!!!

Se debe comprobar que (Gibbs-Bogoliubov)

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{N,V,T} = -\beta \left\{ \langle (\mathcal{U}_{II} - \mathcal{U}_I)^2 \rangle_{\lambda} - \langle \mathcal{U}_{II} - \mathcal{U}_I \rangle_{\lambda}^2 \right\} \leq 0.$$

