

Markov Chain \rightarrow Metropolis Monte Carlo



侍

Recordemos

Markov

Ajustemos la notacion

Sea una variable estocastica Y con un espacio muestral

asociado (y_1, y_2, y_3, \dots)

$P_1(y_1, t)$ = densidad de probabilidad de
que la variable estocastica
tome el valor y_1 a tiempo t

$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$ = densidad de probabilidad conjunta de que la variable estocástica tome el valor y_1 a tiempo t_1 y el valor y_2 a tiempo t_2

$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ = densidad de probabilidad conjunta que la variable ...

Las densidades de probabilidad satisfacen

$$P_n \geq 0$$

Pueden ser reducidas

$$\int P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_n = P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$$

Ademas son normalizables

$$\int P_1(y_1, t_1) dy_1 = 1$$

Pueden ser continuas o discretas

Los momentos dependientes del tiempo quedan definidos por

$$\langle y_1(t_1), y_2(t_2), \dots, y_n(t_n) \rangle = \\ = \int \dots \int y_1 y_2 \dots y_n P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_1 dy_2 \dots dy_n$$

de donde obtenemos información respecto de correlaciones a diferentes tiempos.

Proceso estacionario :

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_n(y_1, (t_1 + \tau); y_2, (t_2 + \tau); \dots; y_n, (t_n + \tau))$$

Para todo n y τ

Entonces en este caso

$$P_1(y_1, t_1) = P_1(y_1)$$

Ademas en este caso $\langle y_1(t_1), y_2(t_2), \dots, y_n(t_n) \rangle$ depende solo de

$$|t_1 - t_1|$$

Sea ahora la probabilidad condicional

$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ = es la densidad de probabilidad condicional de que la variable estocastica Y adopte el valor y_2 a tiempo t_2 si tomo el valor y_1 a tiempo t_1

Esta definida por

$$P_1(y_1, t_1)P_{1/1}(y_1, t_1|y_2, t_2) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$$

Teniendo en cuenta la propiedad de reduccion

$$\int P_1(y_1, t_1)P_{1/1}(y_1, t_1|y_2, t_2)dy_1 = P_1(y_2, t_2)$$

Ademas $P_{1/1}(y_1, t_1|y_2, t_2)$ tiene la propiedad

$$\int P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) dy_2 = 1$$

pues

$$\int P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) dy_2 = \int P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) dy_2$$

$$P_1(y_1, t_1) \int P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) dy_2 = P_1(y_1, t_1)$$

Si $P_1(y_1, t_1) \neq 0$ ya esta.

Densidad de probabilidad conjunta

$$P_{k/l}(y_1, t_1; y_1, t_1; \dots; y_k, t_k | y_{k+1}, t_{k+1}; y_{k+2}, t_{k+2}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})$$

Estas expresiones son relevantes cuando la variable estocástica tiene "memoria"

En particular

$$P_{k/1}(y_1, t_1; y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$$

Esto nos lleva a una clasificación en términos de la memoria del sistema

Proceso de Markov \Rightarrow

$$P_{k/1}(y_1, t_1; y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \rightarrow P_{1/1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$$

Entonces el estado del sistema a tiempo t solo depende del estado anterior.

Llamaremos a $P_{1/1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$ "la probabilidad de transición"

El proceso de Markov queda definido por

i) $P_1(y_1, t_1)$

ii) $P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$

De este modo

$$\begin{aligned} P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) &= P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) P_{2/1}(y_1, t_1; y_2, t_2 | y_3, t_3) \\ &= P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{1/1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) \end{aligned}$$

Si ahora integramos la ecuación anterior sobre y_2

$$\int P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) dy_2 = P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) =$$

por definición de $P_{1/1}$

$$= P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_3, t_3)$$

pero tambien para el otro termino de la igualdad

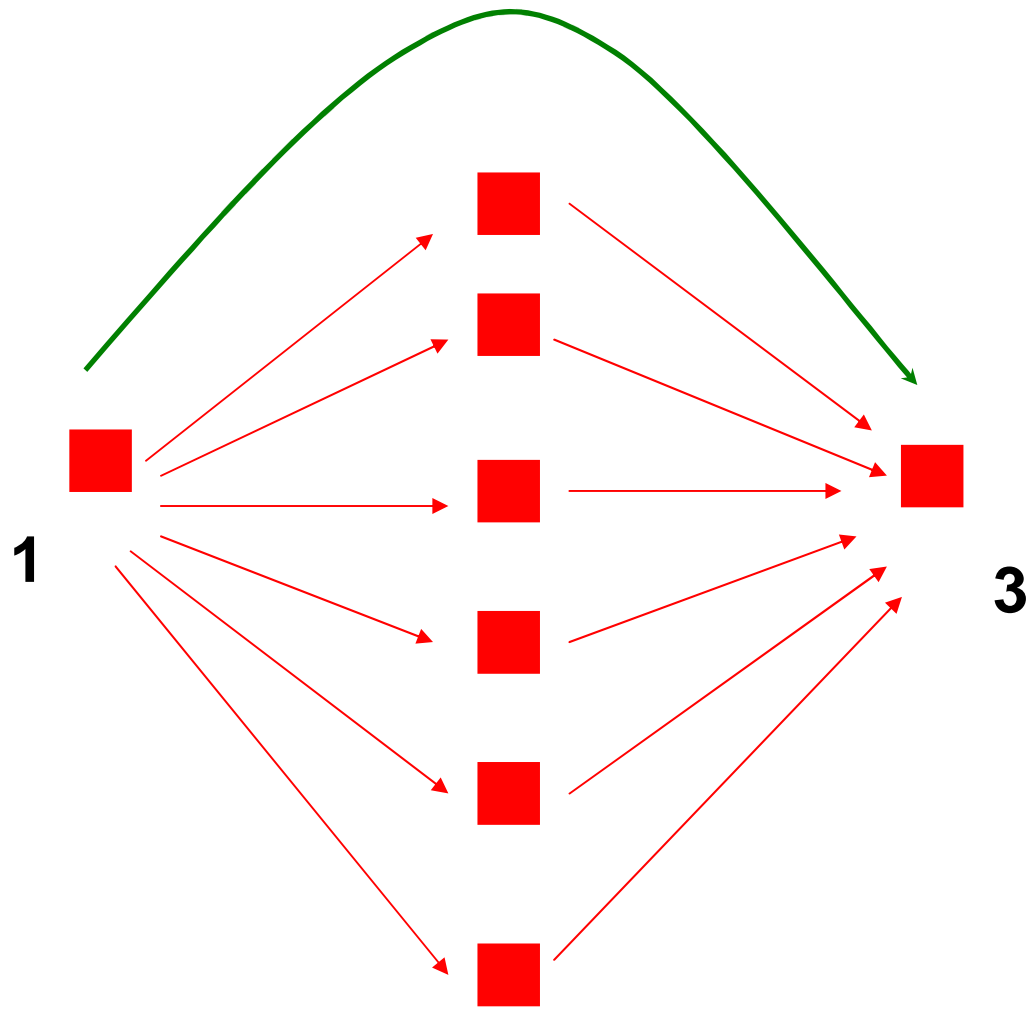
$$= \int P_1(y_1, t_1) P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{1/1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2 =$$

$$= P_1(y_1, t_1) \int P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{1/1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2$$

de donde con $P_1(y_1, t_1) \neq 0$

$$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_3, t_3) = \int P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{1/1}(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2$$

Ecuacion de Chapman-Kolmogorov



Cadenas de Markov

Sea un espacio muestral discreto.

$$Y = (y_1, y_2, y_3, \dots, y_l)$$

El tiempo se mide en unidades de $\tau \Rightarrow t = s\tau$, con s un entero.

Entonces para un paso desde $t = 0$ a $t = \tau$

$$P_1(y_i, 1) = \sum_{j=1}^l P_1(y_i, 0) P_{1/1}(y_i, 0 | y_j, 1)$$

Toda la información respecto de los mecanismos de transición

aparecen en $P_{1/1}(y_i, 0|y_j, 1)$

Luego de un paso al estado final
lo llamo 0

Sea $Q_{ji} = P_{1/1}(y_j, 0|y_i, 1)$

Con $\sum_i Q_{ji} = 1$

Matriz estocástica

De esta forma $\overrightarrow{P(1)} = \overrightarrow{P(0)} \overline{Q}$

Donde $\overrightarrow{P(s)}$ es un vector l dimensional correspondiente a la densidad de probabilidad a tiempo s .

Sea el vector $\overrightarrow{P(S)}$ cuyas componentes dan la probabilidad a tiempo $S\tau$

$$\overrightarrow{P(S)} = \overrightarrow{P(S-1)} \overleftarrow{Q} = \overrightarrow{P(0)} \overleftarrow{Q}^S$$

La Matriz Estocastica sera regular si existe k / \overleftarrow{Q}^k es positiva

(todos los elementos son > 0)

entonces existe S tal que $\overleftarrow{Q}^S = \overleftarrow{M}$

de modo que $\overleftarrow{M} = \overleftarrow{Q} \overleftarrow{M}$

luego para $s > S$

$$P(s) = P(S) = P(0) \overleftarrow{Q}^{s-S} \overleftarrow{M} = P(0) \overleftarrow{M}$$

donde

tenemos solucion estacionaria!

$$\bar{M} = \begin{bmatrix} a & b & \dots & n \\ a & b & \dots & n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a & b & \dots & n \end{bmatrix}$$

La solución de equilibrio será el punto fijo

$$\vec{P} = \vec{P} \bar{Q}$$

Un momento de reflexión :

Que es calcular un valor medio canónico?

Si pudiese generar N Configuraciones del sistema bajo estudio, con $N \rightarrow \infty$ y que aparezcan con una frecuencia segun

$$p(i) = \frac{\exp(-\beta e(i))}{\sum_i \exp(-\beta e(i))}$$

Si la realización de la Cadena de Markov asociada genera una secuencia de N_M estados

$$[j_M]_1^{N_M}$$

y estas están

distribuidas apropiadamente \rightarrow El valor medio será

$$\langle o_i \rangle = \sum_i o(i) p(i) = \frac{1}{N_M} \sum_{j_M} o(j_M)$$

Metodo de Metropolis Monte Carlo

Sistema bajo estudio

Problema general

Sea un sistema de N moléculas

Confinadas en un volumen V

A la temperatura T

Caracterizado por un H

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1,N \\ i < j}} u_{ij} = T + U$$

Queremos generar

Una cadena de Markov

Con probabilidades constantes de transición

Los estados serán los puntos en el espacio $3N$ -dimensional de configuraciones del sistema

Discretización *(de ser necesario)*

Supondremos que subdividimos el volumen V en un número suficientemente grande de celdas (S) de modo de poder pensar el problema en términos de cadenas discretas de Markov.

El estado del sistema a "paso n " del desarrollo de la cadena viene dado por un entero.

De esta forma $k = 1, 2, \dots, S$ especifican el estado del sistema

Otras variables relevantes como ser U se denotaran como U_k

Los sucesivos estados que "visitará" el sistema tendrán asociado "un tiempo", sin embargo recordar que no hay "tiempo físico" involucrado en el cálculo.

Que son los "pasos de la cadena"?

Para ISING → generacion de distintos configuraciones de spines

Para Lennard Jones → distintas configuraciones espaciales (el momento se factoriza)

Propiedades deseadas en la Cadena de Markov

Queremos que cada estado k aparezca en la cadena (asintóticamente) con una frecuencia **proporcional** al Factor de Boltzmann

$$\exp(-\beta U_k)$$

Si esto se logra, el promedio de toda función en el espacio de configuraciones, donde cada ocurrencia de cada estado tiene el mismo peso, convergerá al promedio canónico.

Una cadena de Markov viene definida por probabilidades de transición de 1 paso, que redefinimos por comodidad

$$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = p_{12}$$

las p_{jk} serán independientes del tiempo (del paso de la cadena)

Satisfacen $\sum_{k=1}^S p_{jk} = 1, \forall j$

Propiedades de los estados de las cadenas de Markov

(una posible clasificacion porque hay muchos "nombres")

Sean las probabilidades de *primer pasaje*

$$f_{ij}^{(n)} = P(y_t = s_j, y_{t-1} \neq s_j, \dots, y_{t-n+1} \neq s_j | y_{t-n} = s_j)$$

i

$$f_{ij}^{(n)} = P(y_t = s_j, y_{t-1} \neq s_j, \dots, y_{t-n+1} \neq s_j | y_{t-n} = s_j)$$

Que satisfacen

$$f_{ij}^{(1)} = p_{ij}$$

$$f_{ij}^{(n+1)} = p_{ij}^{(n+1)} - \sum_{r=1}^n f_{ij}^{(r)} p_{jj}^{(n-r+1)}$$

a) Tiempo medio de recurrencia

$$m_{ij} = \sum_{n=1}^{\infty} n f_{ij}^{(n)}$$

con la condicion $\sum_{n=1}^{\infty} f_{ij}^{(n)} = 1$

b) Estados recurrentes

i es recurrente si

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_{ii}^{(n)} = 1$$

- si $m_{ii} < \infty$ se llaman *positivos*
- si $m_{ii} = \infty$ se llaman *nulos*
- si $p_{ii}^{(n)} \neq 0$ solo para $n = \alpha d$ (con α entero) se llaman *periodicos*
- son *aperiodicos* si $d = 1$

→ dados dos estados s_i y s_j , si se cumple

$$p_{ij}^{(m)} \neq 0 \text{ y } p_{ji}^{(n)} \neq 0$$

← mutuamente accesibles

Son mutuamente accesibles y entonces pertenecen a la misma clase

Una cadena con todos los estados de la misma clase es irreducible

Una cadena cuyos estados pertenecen a la misma clase es *irreducible*

Se cumple que los estados que pertenecen a la misma clase

cumplen **una** de estas condiciones

son todos no recurrentes
son todos positivos
son todos nulos

Sea una cadena irreducible, finita, con todos sus estados aperiodicos , positivo-recurrentes \rightarrow Cadena ergodica

Para una cadena ergódica

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_{jk}^{(n)} = \pi_k, \forall k$$

el limite existe y es independiente de j .

ademas

$$\pi_k > 0, \forall k$$

y se cumple

$$\pi_k = m_{kk}^{-1}$$

y tambien se cumple que $\{\pi_k\}$ es el unico conjunto de numeros que satisface

$$\sum_k \pi_k = 1$$

y

$$\pi_k = \sum_{i=1}^S \pi_i p_{jk}, \forall k$$

Metropolis

Queremos calcular (sistema discreto) [trabajamos en el canónico]

$$\langle f \rangle = \frac{\sum f(s) \exp(-\beta E(s))}{\sum \exp(-\beta E(s))}$$

Como queremos (sabemos) cual es el estado asintótico del sistema (caracterizado por la probabilidad Canónica)

$$\pi(s) = \frac{\exp(-\beta E(s))}{\sum \exp(-\beta E(s))}$$

Esta $\pi(s)$ no se conoce pues necesitamos $\sum \exp(-\beta E(s))$ que en general es desconocida (si la conociésemos ya esta resuelto el problema!)

Debemos construir las probabilidades de transición adecuadas.

Se invierte el problema usual, en vez de obtener la distribución asintótica a partir de las probabilidades de transición

A tal fin reemplazamos la última condición por la (mas fuerte) de reversibilidad microscópica:

$$\underbrace{\pi_k = \sum_{i=1}^S \pi_i p_{ik}}_{\text{balance}} \Rightarrow \underbrace{\pi_k p_{ki} = \pi_i p_{ik}}_{\text{reversibilidad}}$$

Pues entonces

$$\sum_i \pi_k p_{ki} = \sum_i \pi_i p_{ik}$$

$$\pi_k \sum_i p_{ki} = \pi_k = \sum_i \pi_i p_{ik}$$

Luego si esta última condición se cumple, junto con la de ergodicidad y la normalización la cadena converge a donde queremos.

Estas ecuaciones no determinan una única p_{jk}

Metropolis et. al. Proponen:

Sea P^* una cadena de Markov simetrica que satisface

$$p_{ij}^* \geq 0 \quad \sum_j p_{ij}^* = 1 \quad p_{ij}^* = p_{ji}^*$$

(cadena subyacente seleccionadora de posibles pasos)

Metropolis, Rosenbluth y Teller proponen :

$$p_{ij} = \begin{cases} p_{ij}^* & \text{si } \frac{\pi_j}{\pi_i} \geq 1 \\ p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} & \text{si } \frac{\pi_j}{\pi_i} < 1 \end{cases} \quad (\text{el estado final es mas probable})$$

Observar que se pueden aceptar transiciones a estados menos probables

Sea

a) \sum_j'' la suma sobre todos los $j \neq i$ tales que $\frac{\pi_j}{\pi_i} \geq 1$

b) \sum_j' es la suma sobre j tales que $\frac{\pi_j}{\pi_i} < 1$ o sea a los menos probables.

Sea

$$p_{ii} = 1 - \sum_j'' p_{ij} - \sum_j' p_{ij}$$

o sea que no salga de i

entonces usando

$$\begin{cases} p_{ij} = p_{ij}^* & \text{si } \frac{\pi_j}{\pi_i} \geq 1 \\ p_{ij} = p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} & \text{si } \frac{\pi_j}{\pi_i} < 1 \end{cases}$$

$$1 = \sum_j p_{ij}^* = p_{ii}^* + \sum_j' p_{ij}^* + \sum_j'' p_{ij}^* \Rightarrow 1 - p_{ii}^* - \sum_j' p_{ij}^* = \sum_j'' p_{ij}^*$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_j'' p_{ij}^* - \sum_j' p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i}$$

$$= 1 - \left[1 - p_{ii}^* - \sum_j' p_{ij}^* \right] - \sum_j' p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i}$$

De donde

$$p_{ii} = p_{ii}^* + \sum_j' p_{ij}^* \left(1 - \frac{\pi_j}{\pi_i} \right)$$

Entonces calculamos:

$$\sum_j p_{ij} = \left[p_{ii}^* + \sum_j' p_{ij}^* \left(1 - \frac{\pi_j}{\pi_i} \right) \right] + \left[\sum_j' p_{ij}^* \left(\frac{\pi_j}{\pi_i} \right) \right] + \left[\sum_j'' p_{ij}^* \right]$$

repetiendo

$$\sum_j p_{ij} = \left[p_{ii}^* + \sum_j^I p_{ij}^* \left(1 - \frac{\pi_j}{\pi_i}\right) \right] + \left[\sum_j^I p_{ij}^* \left(\frac{\pi_j}{\pi_i}\right) \right] + \left[\sum_j^{II} p_{ij}^* \right]$$

que es

$$\sum_j p_{ij} = [\text{proba de no salir de } i] + [\text{proba de ir a uno menos probable ...}]$$

que cumple entonces:

$$\sum_j p_{ij} = p_{ii}^* + \sum_j^I p_{ij}^* + \sum_j^{II} p_{ij}^* = 1$$

y por lo tanto es una matriz estocastica

Estudiamos ahora la microreversibilidad de la cadena

1) Sea $\pi_i = \pi_j$

Entonces $p_{ij} = p_{ij}^* = p_{ji}^* = p_{ji}$, luego

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji}$$

2) Sea $\pi_i > \pi_j$

Usando Metropolis

$p_{ij} = p_{ij}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} = p_{ji}^* \frac{\pi_j}{\pi_i} = p_{ji} \frac{\pi_j}{\pi_i}$, entonces

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji}$$

3) Sea $\pi_i < \pi_j$, se demuestra del mismo modo

Entonces como $\sum_j p_{ij} = 1$, resulta

$$\sum_i \pi_i p_{ij} = \sum_i \pi_j p_{ji} = \pi_j \sum_i p_{ji} = \pi_j$$

Para el caso de la distribución de Boltzmann

$$\frac{\pi_j}{\pi_i} = \frac{\frac{\exp(-\beta E(s_j))}{\sum \exp(-\beta E(s))}}{\frac{\exp(-\beta E(s_i))}{\sum \exp(-\beta E(s))}} = \frac{\exp(-\beta E(s_j))}{\exp(-\beta E(s_i))}$$

y por lo tanto eliminamos $\sum \exp(-\beta E(s))$.

!

Cuestiones varias:

- a) Los valores medios se construyen promediando sobre configuraciones no correlacionadas
- b) Cuan grandes son las fluctuaciones
- c) Análisis de las correlaciones entre estados
- d) Ruptura de situaciones no ergodicas (sorensen-wang)
- e) Extensión a otros ensembles

Metropolis Monte Carlos - Ising

Para estudiar el Ising recordamos que el Hamiltoniano de este sistema es

$$H = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - B \sum_i s_i$$

Podemos calcular

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

$$C = \frac{1}{kT^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right)$$

Del mismo modo para la susceptibilidad

Recordemos que

Microcanonico \Rightarrow sistemas con una energia dada

Canonico \Rightarrow sistemas con muchas energias
como fluctua la energia en Canonico?

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int dpdq H e^{-\beta H}}{\int dpdq e^{-\beta H}}$$

$$0 = \frac{\int dpdq (U - H) e^{-\beta H}}{\int dpdq e^{-\beta H}} = \int dpdq (U - H) e^{-\beta H} e^{\beta A}$$

o sea $\langle U - H \rangle = 0$, trabajando con la derivada $\frac{\partial}{\partial \beta}$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dpdq (U - H) e^{-\beta(H-A)} \left[-[H(p, q) - A(V, T)] + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} \Big|_V \right] = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dpdq (U - H) e^{-\beta(H-A)} \left[-H(p, q) + A(V, T) - T \frac{\partial A}{\partial T} \right] = 0$$

però $A(V, T) - T \frac{\partial A}{\partial T} = U$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dpdq (U - H)^2 e^{-\beta(H-A)} = 0 = \frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - H)^2 \rangle =$$

donde $\langle (U - H)^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - 2U\langle H \rangle + \langle H^2 \rangle = -\langle H \rangle^2 + \langle H^2 \rangle$

luego $-\langle H \rangle^2 + \langle H^2 \rangle = \frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}$; con $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 C_V$$

$\langle H \rangle \propto N$, $C_V \propto N \Rightarrow \langle H^2 \rangle / N^2 - \langle H \rangle^2 / N^2 = kT^2 C_V / N^2 = kT^2 \frac{C_V}{N} \frac{1}{N}$

$$\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = kT^2 c_V \frac{1}{N}$$

las fluctuaciones relativas se van a 0 con $N \rightarrow \infty$

Entonces

Otro modo de calcular las fluctuaciones:

$$\begin{aligned} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} &= \int_0^\infty dE \omega(E) e^{-\beta E} = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \log \omega(E)} \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \beta TS(E)} = \int_0^\infty dE e^{\beta(TS(E) - E)} \end{aligned}$$

donde S es la entropía microcanónica, transformada de Laplace.
Suponemos que es picada en el máximo $E = \bar{E}$

$$\frac{\partial}{\partial E}(TS - E) = 0 \Rightarrow T \frac{\partial}{\partial E} S \Big|_{E=\bar{E}} = 1 \text{ y } \frac{\partial^2}{\partial E^2} S < 0$$

Entonces bajo la hipotesis $U = \bar{E}$, por otro lado $\frac{\partial^2}{\partial E^2} S = -\frac{1}{T^2 C_V}$

de donde $C_V > 0$

$$\begin{aligned} \text{El exponente } TS(E) - E &\simeq [TS(\bar{E}) - \bar{E}] + \frac{1}{2}[E - \bar{E}]^2 T \left[\frac{\partial^2}{\partial E^2} S \right]_{E=\bar{E}} + \dots = \\ &= [TS(U) - U] - \frac{1}{2}[E - U]^2 T \frac{1}{T^2 C_V} \end{aligned}$$

Entonces

$$\int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} = e^{\beta [TS(U) - U]} \int_0^\infty dE e^{-\frac{1}{2}[E-U]^2 \frac{1}{kT^2 C_V}}$$

Gaussiana de ancho $\sigma_c = \sqrt{2kT^2 C_V} \Rightarrow \frac{\sigma_c}{U} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \Rightarrow$ se va a una δ

por otro lado $\int_0^\infty dE e^{-\frac{1}{2}[E-U]^2 \frac{1}{kT^2 C_V}} \simeq \sqrt{2\pi kT^2 C_V}$

$$\int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} \simeq e^{\beta[TS(U)-U]} \sqrt{2\pi kT^2 C_V} \Rightarrow$$

$$A \simeq [U - TS] - \frac{1}{\beta} \frac{1}{2} \log C_V - \frac{1}{2} \log(\pi k^2 T^3)$$

Si $N \rightarrow \infty$, $A = [U - TS]$, con S la del microcanonico

Entonces ***la gran mayoría de los estados tienen la misma energía.***

O sea que

$$C = \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

Del mismo modo para la susceptibilidad

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H}$$

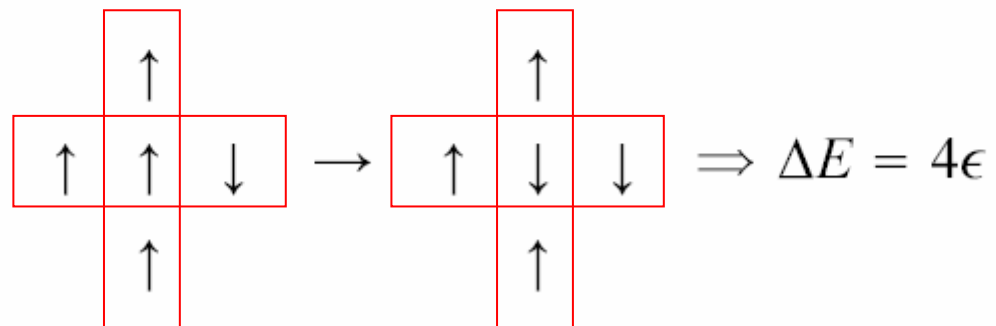
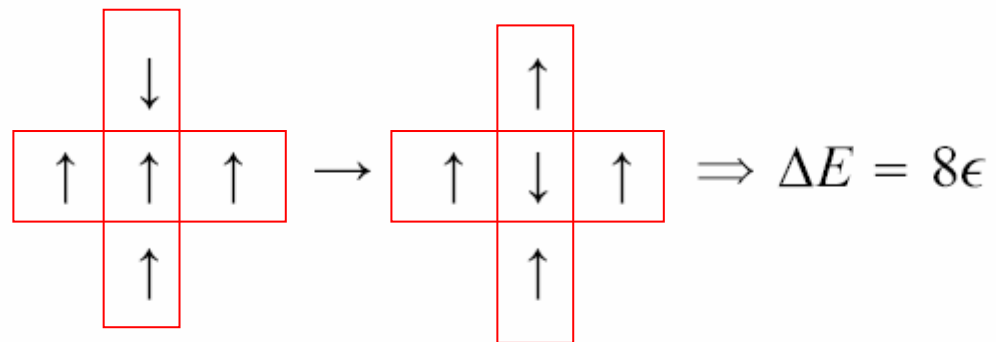
$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H}$$

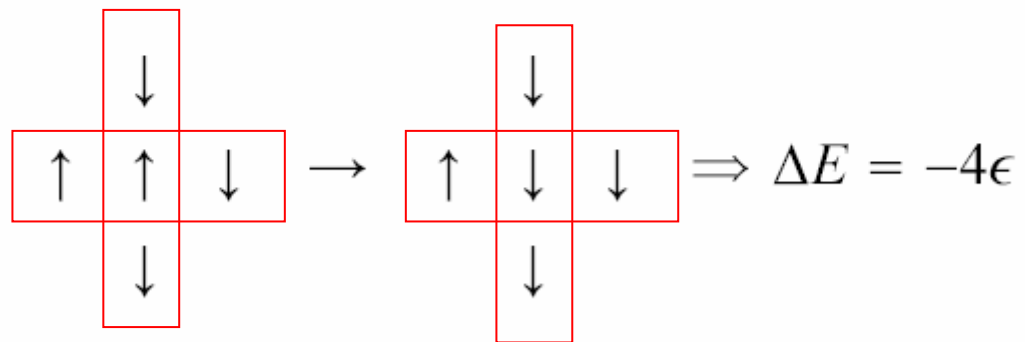
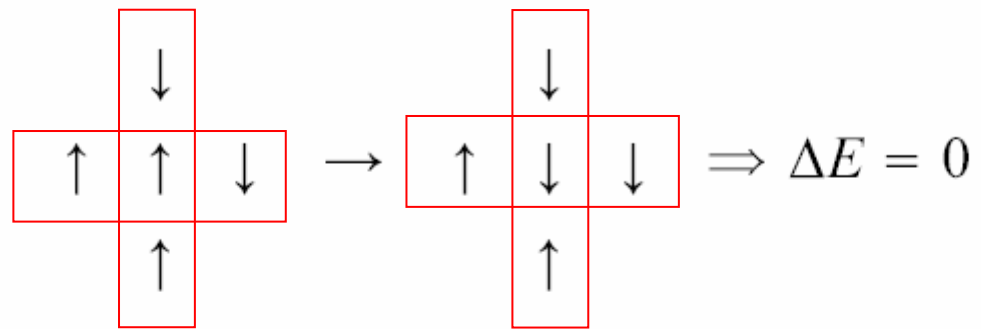
$$\chi = \frac{1}{kT} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)$$

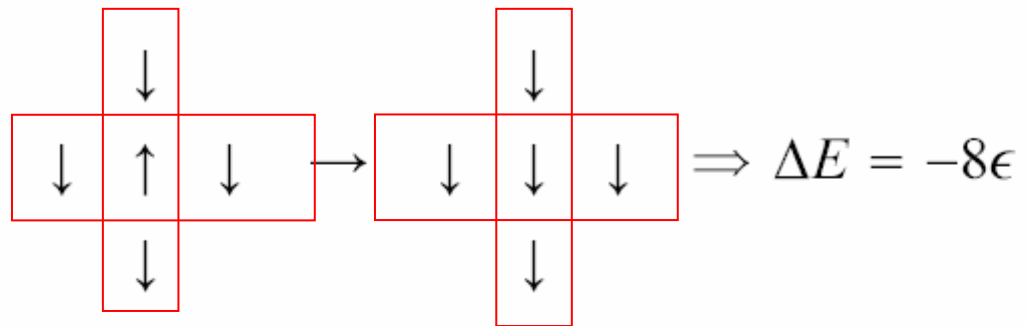
En el caso de MMC las probas de transición están dadas por

$$p_{ij} = \exp(-\beta \Delta E)$$

Si pensamos en "single spin flip" las posibilidades son las siguientes

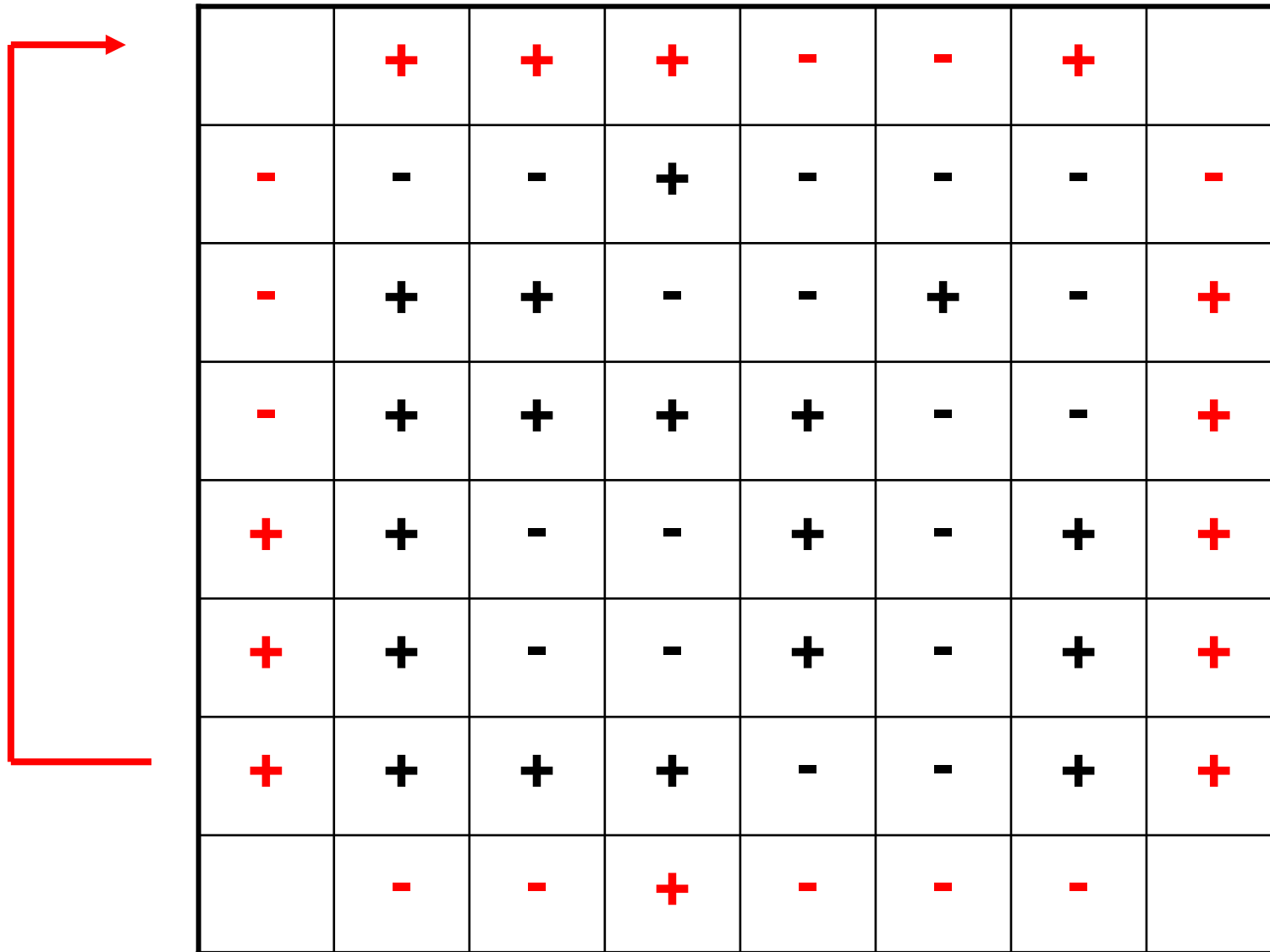






Luego conociendo estos casos tengo todas las probabilidades de MMC

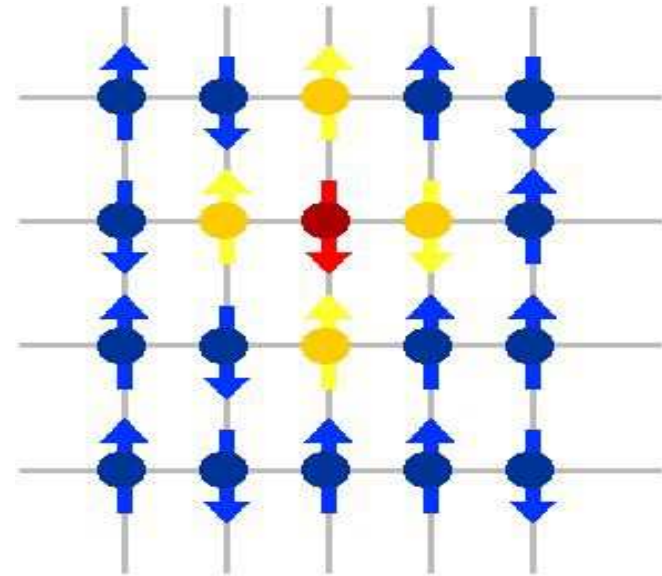
Condiciones periódicas de contorno

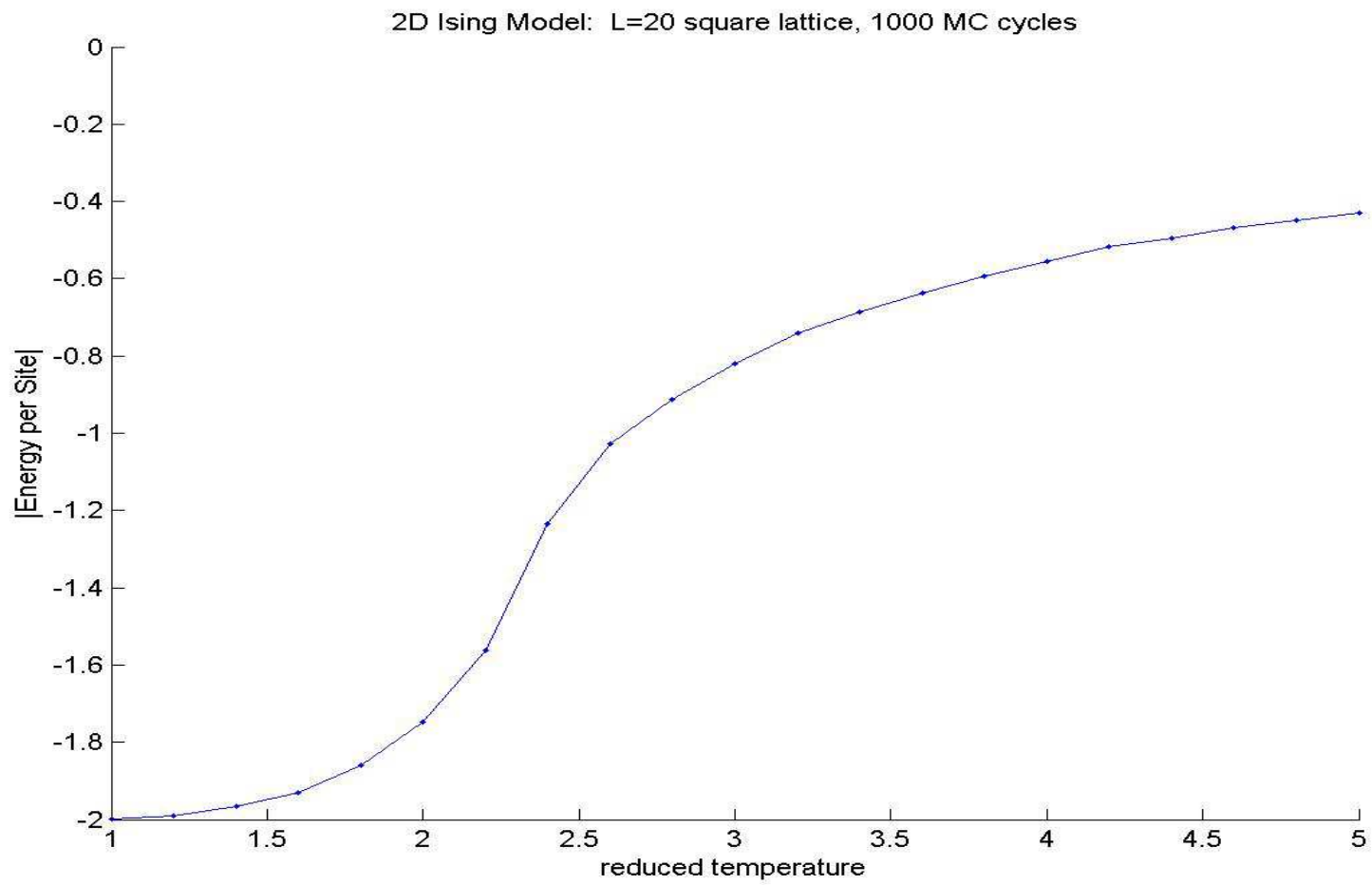


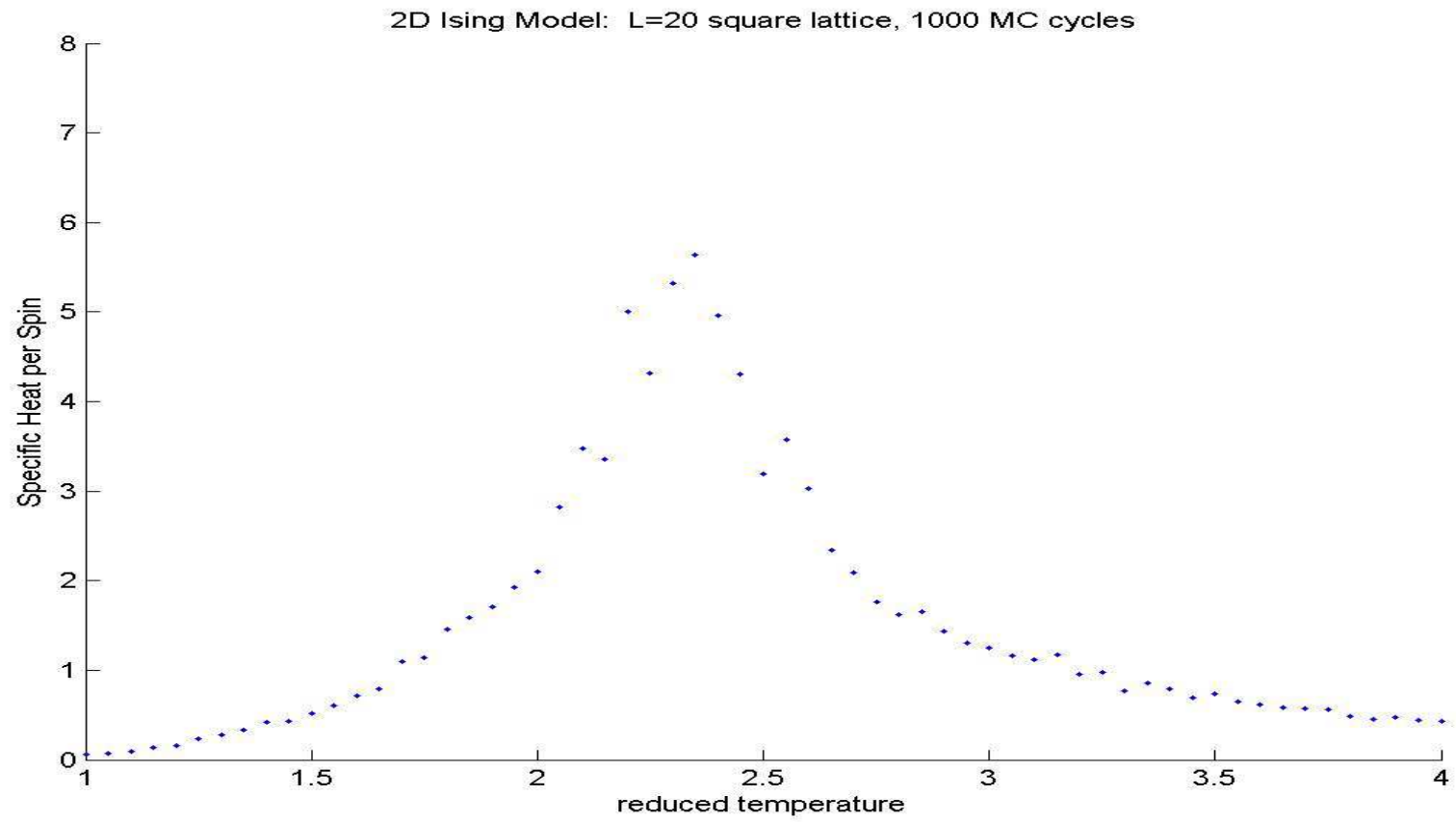
	+	+	+	-	-	+	
-	-	-	+	-	-	-	-
-	+	+	-	-	+	-	+
-	+	+	+	+	-	-	+
+	+	-	-	+	-	+	+
+	+	-	-	+	-	+	+
+	+	+	+	-	-	+	+
	-	-	+	-	-	-	

$$C = (\Delta E)^2 / k_B T^2, \quad \chi = (\Delta M)^2 / k_B T$$

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (\Delta M)^2 \equiv \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$$







Realización practica:

Dimensión tamaño de la red

Acoplamiento en unidades de kT (ϵkT)

Termalización pasos que no se consideran

Subcadenas

Muestras

Pasos intermedios

Las cadenas se componen de K subcadenas
en las que se toman N muestras
Separadas M pasos

Total de pasos $K*N*M$

1 paso es intentar invertir TODOS los spines de la red

Phase Transitions of the Lennard-Jones System*

Jean-Pierre Hansen and Loup Verlet

Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies, 91-Orsay, France[†]

(Received 19 February 1969)

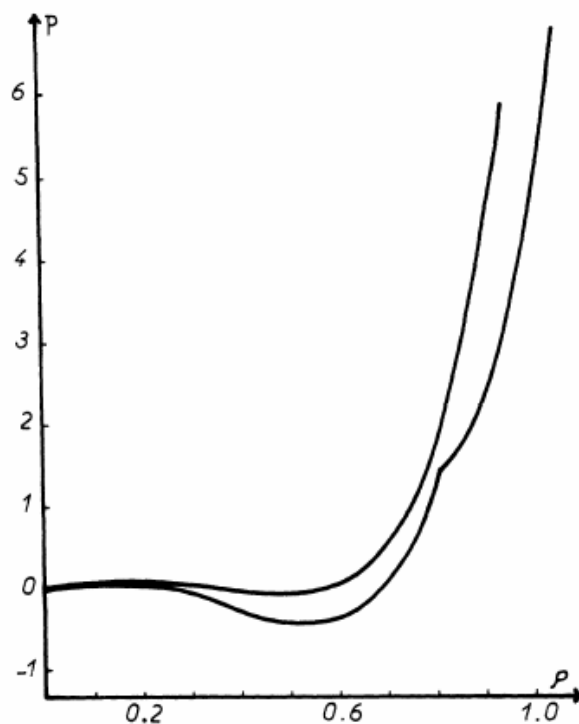


FIG. 1. Reduced pressure versus reduced density for the Lennard-Jones "homogenized" fluid (upper curve) and the corresponding cell-model (lower curve) at the reduced temperature $T=1.15$. Both isotherms exhibit a van der Waals loop and the cell-model isotherm exhibits an angular point around the reduced density $\rho=0.83$.

So as to obtain a faster convergence in the co-existence region, we force the system into an artificial single-phase state. In order to do so, we divide the volume into ν cubic cells of equal size and we require the number of particles in each cell to vary only between $\langle n \rangle - \delta n$ and $\langle n \rangle + \delta n$. Here $\langle n \rangle = 864/\nu$ is the average number of particles per cell and δn is a fixed number. Practically this constraint is realized in the following manner: At each Monte Carlo move, we ask if the particle under consideration tries to move outside of its cell. Should it do so, the move is prevented if it violates the constraint. The constraint parameters ν and δn are at our disposal. They must be chosen in such a way as to prevent the phase separation as well as possible without affecting the thermodynamical properties of the system in the physical, one-phase region.

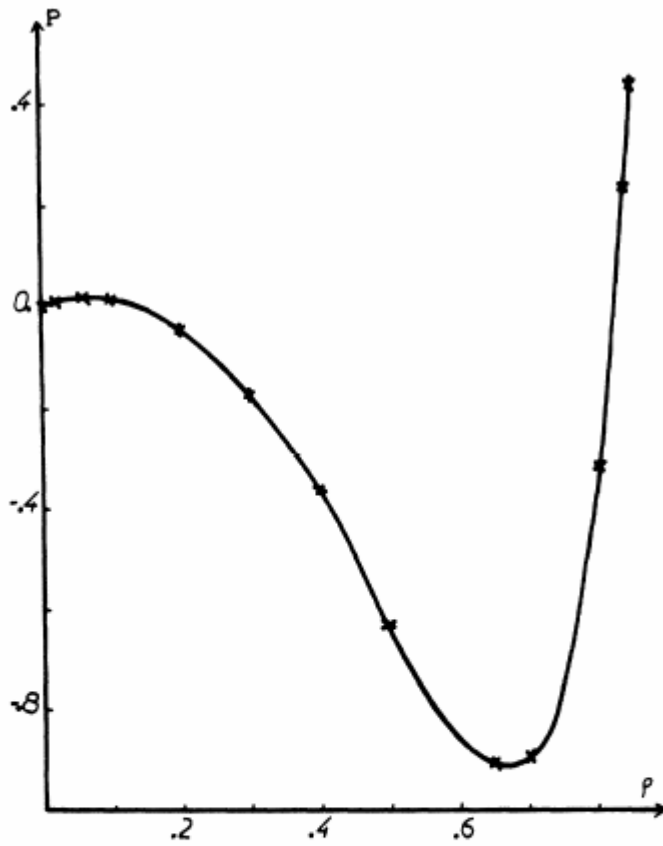


FIG. 2. Reduced pressure versus reduced density for the "homogenized" fluid at the reduced temperature $T = 0.75$.

peratures ($T = 0.75$) the transition density for the

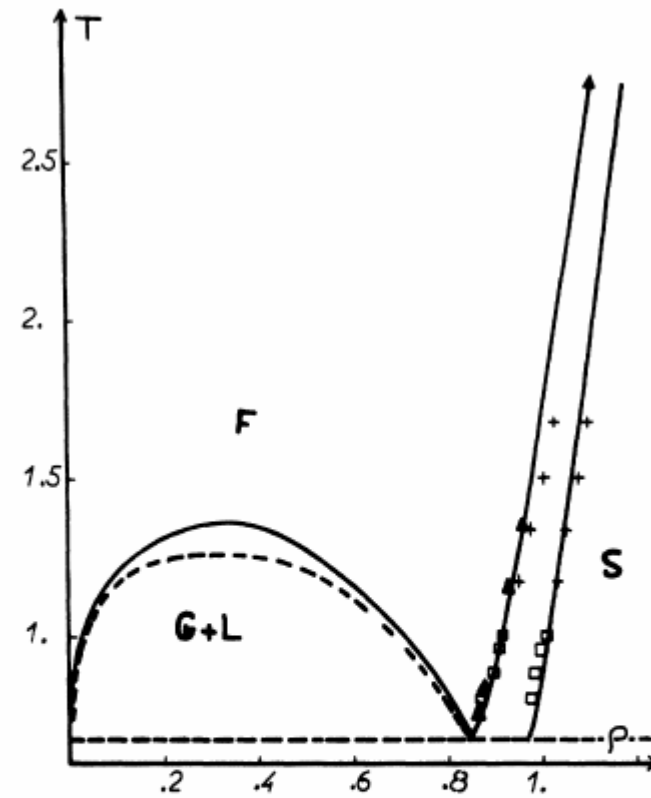


FIG. 3. Coexistence curve for the Lennard-Jones system (temperatures and densities in reduced units). The solid line gives our theoretical results. The broken line gives the experimental argon liquid-gas coexistence line taken from Michels *et al.*^{17,22} The circles are experimental argon melting data taken from van Witzenburg and Stryland,²⁰ the crosses are experimental melting data taken from Crawford and Daniels.²¹ The triangles indicate the crystallization densities according to the "law" stating that crystallisation occurs whenever $S(\bar{k}_0)$ reaches the value 2.85.

Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions*

LOUP VERLET†

Belfer Graduate School of Science, Yeshiva University, New York, New York

(Received 21 July 1967)

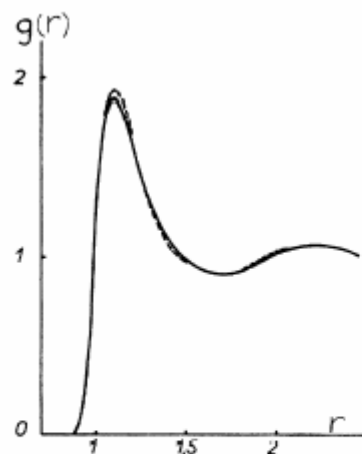


FIG. 1. The pair distribution function $g(r)$ as a function of r for $T=1.46$ and $\rho=0.4$. Solid line: results obtained both from molecular dynamics and from the PY II equation. Dashed line: PY equation.

* L. Verlet and D. Levesque, *Physica* (to be published).

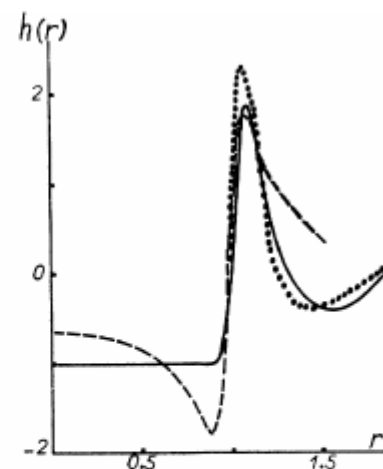


FIG. 2. Correlation function $h(r) = g(r) - 1$ as a function of r for $T=0.88$ and $\rho=0.85$. —: molecular dynamics. ·····: PY equation. ---: $h_1(r)$ as given by Eq. (31).

† M. Coppersmith and R. Brout, *J. Chem. Phys.* **130**, 2539 (1963); P. C. Hemmer, *J. Math. Phys.* **5**, 75 (1964); J. L. Lebowitz, G. Stell, and S. Baer, *ibid.* **6**, 1282 (1965).

Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*

LOUP VERLET†

Belfer Graduate School of Science, Yeshiva University, New York

(Received 30 January 1967)

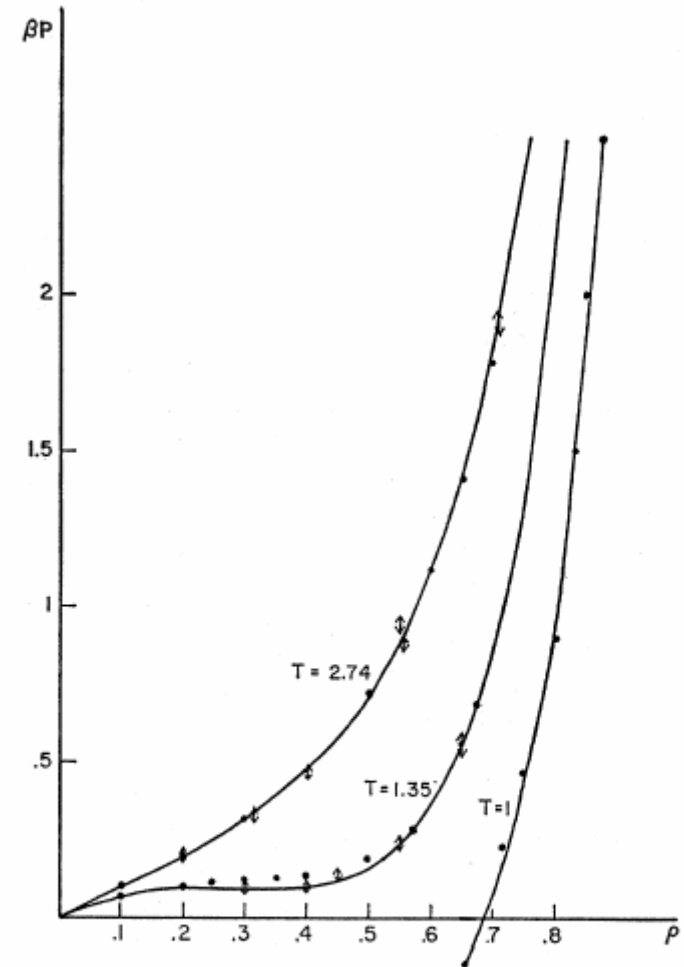


FIG. 2. For the isotherms $T=2.74$, $T=1.35$, and $T=1$, βp is represented as a function of ρ . The low-density parts of the curves were obtained with the help of the PY and PY II equations (Ref. 13). The arrows show the results of Monte Carlo calculations (Refs. 1, 13). The dots are the experimental results in argon (Refs. 10-12).

Efecto aumentar el numero de pasos en MMC

Sea $W(\alpha, n)$ la probabilidad con que la configuracion α aparece en el paso n de la simulacion de Monte Carlo

Sea p_α la probabilidad termodinamica de la configuracion α

La diferencia entre ambas es $D_n = \sum_\alpha |W(\alpha, n) - p_\alpha|$

De donde

$$D_{n+1} = \sum_\alpha |W(\alpha, n + 1) - p_\alpha|$$

.

usando que $W(\alpha, n+1) = \sum_{\alpha'} W(\alpha', n) p_{\alpha' \alpha}$

$$D_{n+1} = \sum_{\alpha} \left| \sum_{\alpha'} W(\alpha', n) p_{\alpha' \alpha} - p_{\alpha} \right|$$

usando que $\sum_{\alpha'} p_{\alpha} p_{\alpha \alpha'} = p_{\alpha} \sum_{\alpha'} p_{\alpha \alpha'} = p_{\alpha}$

$$D_{n+1} = \sum_{\alpha} \left| \sum_{\alpha'} [W(\alpha', n) p_{\alpha' \alpha} - p_{\alpha} p_{\alpha \alpha'}] \right|$$

microreversibilidad

Luego

$$D_{n+1} = \sum_{\alpha} \left| \sum_{\alpha'} [W(\alpha', n) - p_{\alpha'}] p_{\alpha' \alpha} \right|$$

De donde

$$D_{n+1} \leq \sum_{\alpha \alpha'} |W(\alpha', n) - p_{\alpha'}| p_{\alpha' \alpha}$$

$$D_{n+1} \leq \sum_{\alpha'} |W(\alpha', n) - p_{\alpha'}|$$

$$D_{n+1} \leq D_n$$

Correlaciones

Al generar la configuración a paso $n + 1$ haciendo un cierto número de cambios sobre la configuración a paso n es probable que las mismas resulten altamente correlacionadas

Una forma de decidir a que paso puedo realizar una medición de una cierta variable X sin que la misma este contaminada por la nombrada correlación es mediante el cálculo de la función de autocorrelación

$$C_{XX}(k) = \frac{\langle X_{\alpha_j} X_{\alpha_{j+k}} \rangle - \langle X_{\alpha_j} \rangle^2}{\langle X_{\alpha_j}^2 \rangle - \langle X_{\alpha_j} \rangle^2}$$

donde X_{α_j} es el valor de X en la configuración α_j a paso j y esta definido tal que $C_{XX}(0) = 1$

Los valores medios se calculan a lo largo de una dada trayectoria en el espacio de las configuraciones

$$\langle X_{\alpha_j} X_{\alpha_{j+k}} \rangle = \frac{1}{k} \sum_{k'=1}^k X_{\alpha_j} X_{\alpha_{j+k'}}$$