

Termodynamické Monte Carlo

- jde o využití Monte Carlo simulací pro výpočet středních hodnot termodynamických veličin studovaného systému
- ve statistické fyzice obvykle pracujeme s různými typy souborů stavů systému a abychom určili střední hodnotu určité veličiny (vnitřní energie, tlaku apod.), použijeme tzv. ergodickou hypotézu, která říká, že namísto průměrování veličin v čase, můžeme použít průměrování přes všechny možné konfigurace systému s patřičnou vahou

$$\langle X \rangle = \int_{\text{fázový prostor}} X(r^N, p^N) g(r^N, p^N) dr^N dp^N$$

kde $\langle X \rangle$ je hledaná střední hodnota veličiny $X(r^N, p^N)$ a $g(r^N, p^N)$ je hustota pravděpodobnosti nalezení systému v určité konfiguraci popsané souřadnicemi r^N, p^N všech N částic studovaného systému za daných podmínek

- nejobvyklejším statistickým souborem je kanonický soubor charakterizovaný počtem částic N , objemem V a teplotou T , proto se někdy označuje NVT soubor, pro tento soubor lze psát

$$g(r^N, p^N; N, V, T) = \frac{K e^{-\beta H(r^N, p^N)}}{Z}$$

kde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ a k_B je Boltzmannova konstanta,

$H(r^N, p^N)$ je Hamiltonián systému

a $Z = K \int_{\text{fázový prostor}} e^{-\beta H(r^N, p^N)} dr^N dp^N$ je partiční suma

s normalizačním faktorem $K = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}$

- pokud máme systém identických klasických částic (zobecnění na směs různých částic je přímocará) a Hamiltonián má tvar

$$H = K(p^N) + V(r^N)$$

\uparrow kinetická energie N částic \leftarrow potenciální energie

pak lze vyintegrovat přes hybnosti p^N a dostaneme

$$Z_{NVT} = \frac{Q_{NVT}}{N! \Lambda^{3N}}, \text{ kde } \Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

a

$$Q_{NVT} = \int_{\text{konfig. prostor}} e^{-\beta V(r^N)} dr^N$$

a střední hodnota $X(r^N)$ nezávisí na hybnostech

$$\langle X \rangle_{NVT} = \frac{1}{Q_{NVT}} \int_{\text{konfig. prostor}} X(r^N) e^{-\beta V(r^N)} dr^N$$

- podobné výrazy bychom dostali i pro jiné statistické soubory, viz učebnice statistické fyziky
- v metodě Monte Carlo aproximujeme obecně střední hodnotu veličiny X pomocí

$$\langle X \rangle_{MC} = \frac{1}{N_c} \sum_{\text{konfigurace}} X(\text{konfig.})$$

kde suma běží přes náhodně zvolených N_c konfigurací generovaných podle hustoty pravděpodobnosti $g(r^N, p^N)$, která je obvykle úměrná $e^{-\beta H(r^N, p^N)}$ a speciálně pro kanonický soubor lze použít

$$g(r^N) \sim e^{-\beta V(r^N)}$$

- ke generování konfigurací se přitom s výhodou použije Metropolisův - Hastingsův algoritmus, neboť 1) preferenčně vybírá ty konfigurace, které nejvíce přispívají do střední hodnoty a 2) není potřeba znát normalizaci danou partičním summou Z , neboť se používá jen podíl $g(r_{k+1}^N)/g(r_k^N)$

- označme obecně jednotlivé konfigurace σ_k (může jít např. o polohy atomů či molekul v plynu nebo uspořádání spinů v pevné látce), při simulacích generujeme posloupnost $\{\sigma_k\}_{k=1}^N$ těchto konfigurací obvykle pomocí Metropolisova-Hastingsova algoritmu, kdy je pravděpodobnost přijetí „náhodné“ změny konfigurace dána poměrem

$$r = \frac{g(\sigma_{\text{test}})}{g(\sigma_k)} = \frac{\frac{1}{Z} e^{-\beta H(\sigma_{\text{test}})}}{\frac{1}{Z} e^{-\beta H(\sigma_k)}} = e^{-\beta [H(\sigma_{\text{test}}) - H(\sigma_k)]}$$

což se pro kanonický soubor redukuje na

$$r = \frac{g(\sigma_{\text{test}})}{g(\sigma_k)} = e^{-\beta [V(\sigma_{\text{test}}) - V(\sigma_k)]}$$

kde σ_{test} je zkušební konfigurace, která se přijme,

je-li $r \geq \xi_k$ nebo je-li $r \geq \xi_k =$ náhodné číslo v $(0,1)$

(nastává $\Delta E = H(\sigma_{\text{test}}) - H(\sigma_k) \leq 0$)

- protože k výpočtu r potřebujeme jen ΔE , je výhodné provádět poměrně malé změny konfigurací (např. posuneme jeden atom nebo překlápíme jeden spin), aby byl výpočet změny energie efektivní

- simulace pomocí Monte Carla termodynamického systému obvykle probíhá následovně:

- 1) inicializace - vygenerování (často náhodné) počáteční konfigurace (ideálně s „rozumnou energií“)
- 2) termalizace - protože počáteční konfigurace může být poměrně daleko od „optimální“ pro určitou teplotu učiníme dostatečný počet kroků M-H algoritmu, abychom se dostali blízko pravděpod. konfiguracím
- 3) měření - pokračujeme v generování konfigurací M-H algoritmem a určujeme veličiny, které nás ^{zajímají}
- 4) průměrování „naměřených“ veličin, čímž dostaneme přibližné střední hodnoty

- jeden krok Metropolisova - Hastingsova algoritmu:

- 1) zvolíme jednu (nebo několik) částic, buď systematicky (např. postupně přes všechny částice), nebo náhodně
- 2) změňme „trochu“ konfiguraci σ_k na σ_{test} (např. náhodnou změnou pozice částice, nebo překlopením spinu apod.)
- 3) spočteme $\Delta E = H(\sigma_{\text{test}}) - H(\sigma_k)$
- 4) pokud $\Delta E < 0$ nebo $e^{-\beta \Delta E} \geq \xi \langle 0, 1 \rangle$,
pak $\sigma_{k+1} = \sigma_{\text{test}}$, jinak $\sigma_{k+1} = \sigma_k$
- 5) jdeme zpět na 1)

- poznámky:

1) termalizace je nutná především pro nízké teploty, generujeme-li počáteční konfiguraci náhodně, jinak bude střední hodnota silně ovlivněna těmito počátečními konfiguracemi

2) obvykle se „měření“ veličin provádí po určitém počtu kroků M-H algoritmu, protože konfigurace blízko sobě můžou být silně korelované
- buď děláme tzv. sweepy (kdy postupně měříme všechny částice (spiny) a měříme vždy po celém sweepu
- nebo nastavíme $N_{\text{měření}}$ a měříme, když $k \bmod N_{\text{měření}} = 0$ apod.

3) u diskrétních systémů jako jsou Isingovy modely nejsou střední hodnoty dány integrály, ale „obrovskými“ sumami (tj. sumami přes velké množství konfigurací)
a i zde se s výhodou používá M-H algoritmus k nahrazení této sumy sumou přes relevantní konfigurace