



Métodos Monte Carlo

23 de enero 2023

En una simulación Monte Carlo se generan configuraciones de un sistema haciendo cambios aleatorios en las posiciones de sus partículas. Al hablar de una simulación Monte Carlo casi siempre nos referimos al empleo de métodos en los que se utiliza el **muestreo de importancia**. En el muestreo de importancia se generan configuraciones aleatorias de baja energía y, a partir de estas configuraciones se calcula la energía y otras propiedades termodinámicas del sistema.

0.1 Algoritmo Monte Carlo

Consideremos de nuevo nuestro sistema de partículas de un fluido de Lennard-Jones cuya función de energía potencial en unidades reducidas está dada por:

$$V(r^N) = \sum_{i<j} 4(r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}) \quad (1)$$

La simulación será llevada a cabo con una temperatura reducida (T) y nuestra simulación avanzará con iteraciones del siguiente algoritmo de Monte Carlo:

1. Tomamos una partícula de forma aleatoria
2. Perturbamos cada una de sus coordenadas x, y, z de forma separada por tres valores aleatorios en el intervalo de $[-\delta r_{max}, \delta r_{max}]$. En este caso δr_{max} es el valor de máximo desplazamiento
3. Calculamos el cambio en la energía potencial debido al movimiento de nuestra partícula, $\Delta U = U_2 - U_1$
4. Usamos el **Criterio de Metrópolis** para decidir si aceptamos el movimiento o si revertimos las posiciones a la configuración inicial (antes del paso 2):
 - Si $\Delta U < 0$, se acepta el cambio



- Si $\Delta U > 0$, calculamos $P_a = e^{-\Delta U/T}$ tirando un número aleatorio r en el intervalo entre $[0.0, 1.0)$ y aceptamos el movimiento si y solo si $P_a > r$.
5. Si se acepta el movimiento, guardamos la nueva configuración y calculamos los promedios de nuestras propiedades de interés (i.e. energía potencial, temperatura, presión, etc). Si el movimiento se rechaza, descartamos la nueva configuración, volvemos a guardar la configuración anterior para calcular promedios de las propiedades del sistema.

Al final, al correr varios pasos Monte Carlo, nuestra simulación va a producir configuraciones que obedecen la **distribución canónica** a temperatura T . Es decir, las configuraciones van a aparecer con probabilidad:

$$P(r^N) \propto e^{-\frac{U(r^N)}{T}} \quad (2)$$

Cualquier propiedad que tengamos interés de calcular, como la energía potencial promedio o la presión será calculada como un promedio en el tiempo sobre la secuencia de configuraciones generadas con los pasos Monte Carlo.

La perturbación que realizamos para cada paso sobre las coordenadas de los átomos será el desplazamiento de una partícula.

Es importante notar que δr_{max} es un parámetro que podemos modificar y controlar. Este parámetro lo podemos ajustar para hacer más eficientes nuestros movimientos ya que si este parámetro es muy grande, la partícula será desplazada lejos de su posición original y es probable que se sobreponga con las posiciones de las otras partículas del sistema, esto resultará en el rechazo del movimiento. Por otro lado, si δr_{max} es muy pequeño, la evolución del sistema con pasos Monte Carlo será muy lenta. Generalmente se busca ajustar r_{max} de forma que el **grado de aceptación** se encuentre entre el 30 y el 50%.

En el paso cuatro (4), calculamos la probabilidad de aceptación tirando un número aleatorio para determinar si aceptamos o no el movimiento. Además de la propuesta aleatoria del movimiento de una partícula, este cuarto paso es el que define la parte estocástica de nuestra simulación.



Al emplear el método Monte Carlo —con el **muestreo de importancia**— en nuestro sistema de partículas de gas de Lennard Jones, podemos muestrear en un espacio de dos o tres dimensiones, un conjunto de microestados de nuestro sistema. Estos microestados serán descritos por completo por el conjunto de las posiciones de nuestras partículas sin necesidad de tomar en cuenta sus momentos (o velocidades), a diferencia de lo que realizamos en una dinámica molecular.

¿Cómo puede ser que generando configuraciones aleatorias podamos obtener propiedades termodinámicas de un sistema?

Factor de Boltzmann

De las materias de química cuántica y fisicoquímica tenemos una idea general de dos cosas: (1) lo más probable es que los sistemas se encuentren en estados de baja energía y (2) que al aumentar la temperatura, aumenta la probabilidad de que nuestro sistema se encuentre en estados excitados o de más alta energía.

La probabilidad (p) de que un sistema se encuentre en un estado en particular está gobernado por el factor de Boltzmann:

$$p_j \propto e^{-E_j/k_B T} \quad (3)$$

k_B es la constante de Boltzmann, muchas veces estamos más familiarizado con R , la constante de los gases. La constante k_B es la variante molecular de R , $k_B = R/N_A$, donde N_A es el número de Avogadro. $k_B = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Muchas veces $1/k_B T$ se define como β .

De la ecuación 3 podemos ver que conforme la energía del estado E_i se vuelve más y más grande, la probabilidad de que se *ocupe* ese estado se vuelve más y más pequeña. Y tiene sentido, como dijimos, los estados de baja energía son los más probables. Conforme la energía se hace más grande, disminuye la probabilidad de que se ocupe ese estado de forma exponencial.



Otro detalle es que $k_B T$ es un número muy pequeño, como dijimos k es del orden de 10^{-21} a temperatura ambiente. Eso quiere decir que si los estados energéticos están espaciados por mucho más de 10×10^{-21} entonces únicamente se ocupará el estado de más baja energía. Cuando los diferentes estados energéticos están muy cerca, es decir, separados sólo por órdenes de magnitud igual a $k - bT$ es cuando se verá una población significativa de esos estados excitados.

Recordamos también que un valor absoluto de Energía es arbitrario, lo que en realidad estudiamos y nos interesa en fisicoquímica son los cambios en energía (ΔE). De forma similar, la probabilidad relativa de dos estados depende únicamente de la diferencia de energía:

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{e^{-E_j/k_B T}} = e^{-(E_i - E_j)/k_B T} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

(4)

Para asegurar que la suma de todas las probabilidades es igual a 1, vamos a dividir el factor de Boltzmann entre una constante de normalización que será la suma de todos los factores de Boltzmann, de tal forma:

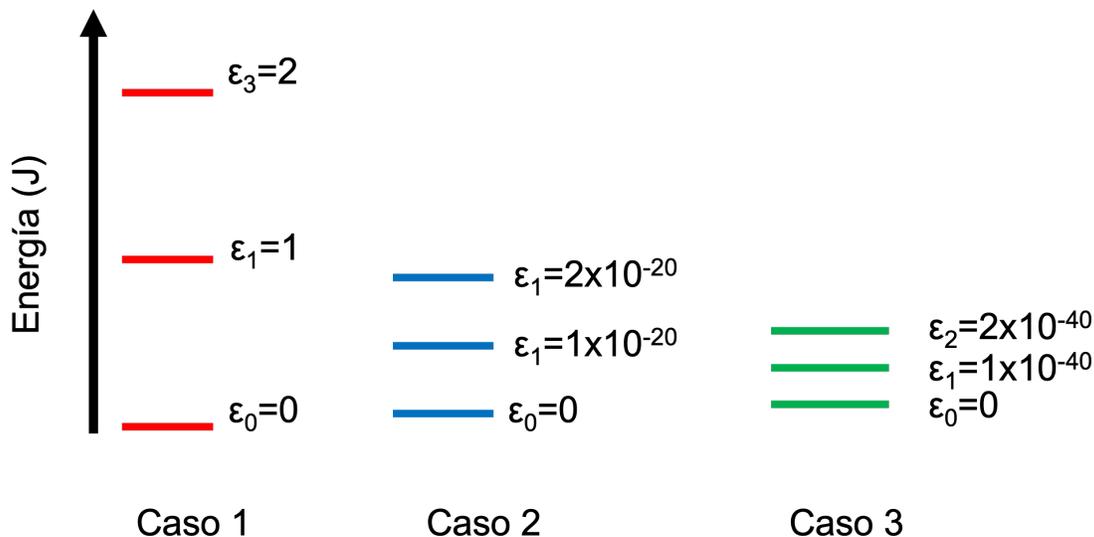
$$p_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} \quad (5)$$

Si un sistema puede encontrarse en tres estados diferentes la normalización será el la suma de los factores de Boltzmann para cada uno de los estados.

En termodinámica estadística se le dio el nombre de **función de partición** (Q) a este factor de normalización, parecería medio ridículo darle tanta importancia, pero va a resultar que la simple función de partición es muy poderosa y nos puede dar mucha información sobre un sistema.



Ejemplo, supongamos que tenemos un sistema que puede encontrarse en tres estados posibles, ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 . Y para este sistema podemos pensar en tres escenarios distintos que tendrán energías con valores en órdenes de magnitud completamente distintas, podemos calcular la probabilidad (p) de que se encuentre ocupado cada una de las energías para los diferentes casos:



La fórmula general de la función de partición para este sistema tendría la siguiente forma:

$$Q = e^{-\epsilon_0/k_B T} + e^{-\epsilon_1/k_B T} + e^{-\epsilon_2/k_B T} \quad (6)$$

- Para el Caso 1, los valores de las energías son enormes, comparados con $k_B T$ por tanto la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado de más baja energía será casi del 100%. Haciendo las cuentas, podemos sacar los factores de Boltzmann para cada estado, hacer la sumatoria de cada uno de ellos para obtener la función de partición:

$$Q = e^{-0/k_B T} + e^{-1/k_B T} + e^{-2/k_B T} = 1 + 0 + 0 = 1 \quad (7)$$

para calcular la probabilidad de que se encuentre ocupado cada uno de los estados, simplemente hay que dividir el factor de Boltzmann calculado para



cada estado y dividirlo entre el valor de nuestra función de partición: $p_1 = 1/1 = 1$, $p_2 = 0/1 = 0$ y $p_3 = 0/1 = 0$

- Para el Caso 2, los valores de las energías son intermedias, haciendo las cuentas.

$$Q = e^{-0/k_B T} + e^{-1 \times 10^{22}/k_B T} + e^{-2 \times 10^{22}/k_B T} = 1 + 0.089 + 0.008 = 1.097 \quad (8)$$

Y las probabilidades para cada estado serán $p_1 = 1/1.097 = 0.911$, $p_2 = 0.08/1.097 = 0.081$ y $p_3 = 0.008/1.097 = 0.007$.

- para el Caso 3, los valores están muy cercanos entre ellos, la diferencia entre ellos mucho menor que el orden de $k_B T$ así que esperaríamos intuitivamente que los tres tengan $1/3$ de probabilidad de estar ocupados, hagamos las cuentas:

$$Q = e^{-0/k_B T} + e^{-1 \times 10^{44}/k_B T} + e^{-2 \times 10^{44}/k_B T} = 1 + e^{-\text{mini}} + e^{-\text{mini}} = 1 + 1 + 1 = 3 \quad (9)$$

Y entonces las probabilidades para cada estado serán $p_1 = 1/3 = 0.33$, $p_2 = 1/3 = 0.33$ y $p_3 = 1/3 = 0.33$

La función de partición nos da un *conteo* de cuántos estados tendrán una ocupación significativa

Sistema de muchas partículas:

De la mecánica estadística deriva la función de partición Q para un sistema de N partículas idénticas y masa m :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad (10)$$

En donde el factor $N!$ desaparece cuando las partículas no son indistinguibles. $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ es el Hamiltoniano y corresponde a la energía total del sistema. El valor del Hamiltoniano depende de las $3N$ posiciones y de de los $3N$ momentos de las partículas del sistema, una posición y un momento para cada una de las coordenadas de las partículas. El Hamiltoniano puede escribirse como la suma de la energía cinética y la energía potencial del sistema:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \quad (11)$$



El punto crucial para entender esta metodología está en reconocer que la doble integral de la ecuación 10 se puede separar en dos integrales independientes, una de las integrales va sobre las posiciones y la otra sobre los momentos:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mk_B T} \right] \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad (12)$$

esta separación es posible únicamente si la función de energía potencial $\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$ no es dependiente de las velocidades, que es la mayoría de los casos.

La integral sobre los momentos se puede resolver analíticamente:

$$\int d\mathbf{p}^N \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mk_B T} \right] = (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \quad (13)$$

Y por tanto podemos escribir:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{(2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad (14)$$

Por otro lado, la integral sobre las posiciones típicamente se denomina **integral configuracional**, Z_{NVT}

$$Z_{NVT} = \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad (15)$$

Para un gas ideal —en donde por definición no hay interacción entre las partículas del sistema— la función de energía potencial $\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$ es igual a cero, por tanto $\exp \left[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/(k_B T) \right]$ nos da un 1 para cada partícula de gas del sistema. La integral de 1 sobre las coordenadas de cada átomo es igual al volumen, por tanto para N partículas de gas ideal, la integral configuracional será V^N ($V \equiv \text{volumen}$). De tal forma, la función de partición canónica del gas ideal nos queda como:

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (16)$$



Al combinar las ecuaciones 13 y 15 encontramos que la función de partición de un sistema *real* tendrá un término que viene del comportamiento ideal (los momentos) y otro término que viene de las interacciones entre sus partículas. Cualquier desviación del comportamiento del tipo gas ideal del sistema será consecuencia de las interacciones entre las partículas. De tal forma, podemos escribir la función de partición como:

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{ideal} Q_{NVT}^{exceso} \quad (17)$$

la parte del *exceso* estará dada por:

$$Q_{NVT}^{exceso} = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \quad (18)$$

La principal consecuencia de escribir la función de partición como el producto de la parte **ideal** y la parte **real** es que las propiedades termodinámicas se pueden escribir en términos de la parte ideal y un valor de exceso. Además, la contribución de la parte tipo gas ideal puede ser determinada analíticamente integrando sobre los momentos. Por ejemplo, la energía libre de Helmholtz está relacionada con la función de partición de la siguiente forma:

$$A = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (19)$$

y escribiendo la función de partición como el producto, tenemos que:

$$A = A^{ideal} + A^{exceso} \quad (20)$$

La conclusión más importante del desarrollo planteado consiste en que la desviación del comportamiento ideal se debe a la presencia de las interacciones entre los átomos del sistema. Además, estas interacciones pueden ser calculadas empleando la función de energía potencial que describe al sistema. Esta función de energía potencial únicamente depende de las posiciones de los átomos y no de sus momentos, por tanto una simulación Monte Carlo —en donde se generen posiciones de las partículas de forma aleatoria— puede calcular la contribución del exceso que da lugar a las desviaciones del comportamiento ideal.



¿Cómo podemos calcular propiedades termodinámicas del sistema generando un muestreo aleatorio?

En principio, podemos explorar el espacio fase de configuraciones y derivar sus propiedades termodinámicas. Por ejemplo, la energía potencial promedio puede determinarse con la siguiente integral:

$$\langle \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \rangle = \int d\mathbf{r}^N \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{r}^N) \quad (21)$$

Esta es una integral multidimensional sobre los $3N$ grados de libertad de las N partículas del sistema, $\rho(\mathbf{r}^N)$ es la probabilidad de obtener la configuración \mathbf{r}^N y está definida de la siguiente forma:

$$\rho(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]}{Z} \quad (22)$$

donde el denominador (Z), es la integral configuracional de la ecuación 15. Como se mencionó, $\rho(\mathbf{r}^N)$ es la probabilidad de tener un estado, por tanto la ecuación 22 simplemente tiene la energía de ese estado dividida entre el número total de estados Z pesados por su energía.

Es imposible evaluar estas integrales de manera analítica para las funciones de energía potencial que utilizamos en las simulaciones moleculares. Pero podemos obtener valores para estas integrales utilizando métodos numéricos, en particular con el método **Monte Carlo**.

Para calcular la función de partición de un sistema de N átomos utilizando el método Monte Carlo se requiere realizar los siguientes pasos:

1. Obtener una configuración inicial del sistema generando aleatoriamente $3N$ coordenadas cartesianas, que serán asignadas a las partículas. También podemos iniciar de un sistema tipo cristal como lo vimos en clase.
2. Calcular la energía potencial de la configuración, $\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$
3. De la energía potencial, calcular el factor de Boltzman, $\exp(-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T)$.



4. Agregar el factor de Boltzmann a la suma acumulada de factores de Boltzmann y la contribución de la energía potencial a su suma acumulada.
5. Después de un número N_{iter} de iteraciones, el valor promedio de la energía potencial se podrá calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$\langle \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{iter}} \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]}{\sum_{i=1}^{N_{iter}} \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]} \quad (23)$$

que viene de nuestra ecuación original 21 donde sustituimos el valor de $\rho(\mathbf{r}^N)$, de Z y hacemos la integración numérica

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \rangle &= \frac{\int d\mathbf{r}^N \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]}{Z}, \\ \langle \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \rangle &= \frac{\int d\mathbf{r}^N \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]}, \\ \langle \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \rangle &= \frac{\sum_{i=1}^{N_{iter}} \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]}{\sum_{i=1}^{N_{iter}} \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]} \end{aligned} \quad (24)$$

Desafortunadamente, siguiendo la metodología descrita en los pasos Monte Carlo no será posible calcular propiedades termodinámicas del sistema; esto debido al gran número de configuraciones que vamos a generar y que van a contribuir muy poco con el valor promedio de la energía potencial, los factores de Boltzmann causan que los sistemas con energías altas tomen valores muy cercanos a cero, debido a la sobreposición de partículas en el sistema. Esto refleja la naturaleza del espacio fase, la mayoría de las configuraciones no son físicamente posibles y tendrán valores de energía altos. Únicamente un pequeño número de las configuraciones que generemos tendrán valores de baja energía, donde no habrá sobrelape entre las partículas, y los factores de Boltzmann tendrán un valor de peso. Estas regiones de baja energía coinciden con lo observado físicamente para los sistemas de sólidos, líquidos, etc.



Una forma de darle la vuelta a este problema del muestreo es el siguiente: únicamente vamos a generar configuraciones que si contribuyan con la integral de nuestra ecuación 23. A esta estrategia se le llama **muestreo de importancia** y en esencia es el método descrito por Metrópolis en 1953. Para muchas propiedades termodinámicas de un sistema molecular, los estados con alta probabilidad ρ son aquellos que si van a contribuir significativamente con la integral 23.

El método de Metrópolis ha sido ampliamente aceptado, de tal forma que en la comunidad de simulación y modelado molecular es la metodología que se sobreentiende por "Método Monte Carlo". La parte central de un método de Metrópolis es que sesga la generación de configuraciones hacia estas que tienen una contribución más grande a la integral 23. Específicamente genera estados con probabilidad $\exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T]$ y después cuenta cada uno de ellos de forma equivalente. De lo contrario, el método Monte Carlo (digamos simple), genera estados con probabilidad equivalente (de alta y baja energía) y después les asigna un peso de acuerdo con el factor de Boltzmann $\exp(-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T)$.

El algoritmo de Metrópolis genera una cadena de estados de Markov. Una cadena de Markov satisface las siguientes condiciones:

1. La salida de cada intento depende únicamente del intento anterior y no de los intentos anteriores
2. Cada intento pertenece a una posibilidad finita de posibles resultados

Estas condiciones dan una clara distinción entre la dinámica molecular y los métodos Monte Carlo. En una dinámica molecular todos los estados están conectados en el tiempo.

0.1.1 Implementación del método Metrópolis Monte Carlo

.

El método Monte Carlo para simular un fluido como el de Lennard Jones que vimos en clase es sencillo de construir:

1. Para cada iteración de la simulación se genera una nueva configuración haciendo un cambio aleatorio en las coordenadas cartesianas de una partícula



tomada aleatoriamente usando un generador de números aleatorios.

2. Si el generador de números aleatorios produce números (ξ) en un rango entre 0 a 1, se mueve positiva y negativamente de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}x_n &= x_v + (2\xi - 1)\delta r_{max} \\y_n &= y_v + (2\xi - 1)\delta r_{max} \\z_n &= z_v + (2\xi - 1)\delta r_{max}\end{aligned}\tag{25}$$

únicamente se genera un número aleatorio para mover las 3 direcciones x, y, z . δr_{max} es el valor máximo de desplazamiento en cualquier dirección.

3. La energía de la nueva configuración es calculada, se podría calcular únicamente el cambio en la energía.
4. Si la nueva configuración tiene menor en energía que la energía anterior, la nueva configuración se guarda como un punto inicial para la nueva iteración
5. si la nueva configuración tiene una energía mayor que la configuración anterior, se compara el factor de Boltzmann $\exp(-\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)/k_B T)$ con un número entre 0 y 1. Ahora bien,
 - (a) Si el factor de Boltzmann es mayor que el número aleatorio entonces se acepta la nueva configuración
 - (b) Si el factor de Boltzman no es mayor que el número aleatorio entonces se rechaza el cambio, la configuración inicial se retiene para el siguiente intento de movimiento.

$$rand(0, 1) \leq \exp\left(\frac{-\Delta\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)\tag{26}$$

El tamaño del movimiento en cada iteración es gobernado por el desplazamiento máximo (δr_{max}). Este es un parámetro ajustable cuyo valor es escogido de forma que en general se acepten el 50% de los cambios. Si el desplazamiento máximo es muy pequeño se aceptarán muchos cambios pero las configuraciones muestreadas serán muy parecidas a las anteriores, el espacio fase será explorado muy lentamente. Un valor muy grande de δr_{max} dará lugar a que muchos pasos serán rechazados, debido a que se generan estados desfavorables. El desplazamiento máximo puede ser ajustado



automáticamente mientras el programa corre, evaluando el radio de aceptación (o la proporción de cambios aceptados).

Igual que en una dinámica molecular, en una simulación Monte Carlo tendremos una fase de equilibrio seguida de una fase de producción. Durante el equilibrio, se monitorean diferentes propiedades del sistema hasta que se obtengan valores estables, a partir de ese tiempo de equilibrio se puede considerar la fase de producción.

Proyecto 1

Realiza una simulación Monte Carlo empleando el algoritmo de metrópolis para 25 partículas de fluido de Lennard Jones dentro de una caja de 10×10 (σ). Calcula su C_v y compáralo con el C_v calculado con una dinámica molecular.

Recuerda que:

$$C_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (27)$$