Metodi Computazionali della Fisica
Secondo Modulo: C++

Sesta Lezione

La lezione di oggi

Obiettivo:

- verificare alcune caratteristiche di un gas monoatomico di Bolzmann all'equilibrio termico;

Contenuti:

- algoritmo di Metropolis.

L'insieme canonico - 1

La funzione di partizione dell'insieme canonico è data da

$$Z = \int d\Phi \exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) \,,$$

dove Φ é lo spazio delle fasi, $H(\Phi)$ l'Hamiltoniana del sistema, k_B la costante di Boltzmann e T la temperatura.
Il valor medio di una qualunque quantità si calcola come

$$\langle O(\Phi)\rangle = \frac{1}{Z}\int d\Phi \exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) O(\Phi) \,. \tag{1}$$

L'insieme canonico - 2

Gli integrali dell'eq. (1) in generale non sono banali. Il calcolo su un numero finito di punti dello spazio delle fasi $\{\phi_1, \ldots, \phi_M\}$

$$\langle O(\Phi)\rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^{M} \exp\left(-\frac{H(\phi_i)}{k_B T}\right) O(\phi_i)}{\sum_{i=1}^{M} \exp\left(-\frac{H(\phi_i)}{k_B T}\right)}\,. \tag{2}$$

può essere anch'esso non banale, quando il numero degli stati possibili è elevato (per un modello di Ising su un reticolo 16×16 abbiamo 2^{256} stati possibili ...). Notate che all'integrale

$$Z = \int d\Phi \exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) = \int dE n(E) e^{-E/k_B T}$$

con $n(E) = \int d\Phi \delta(H(\Phi) - E)$ la densità degli stati con energia E, contribuiscono solo gli stati con $E \lesssim \langle E\rangle$, che è una frazione *esponenzialmente piccola* di tutto lo spazio delle fasi.

Importance sampling

Utilizzando la definizione di importance sampling (slide 7 della terza lezione), l'eq. (1) può essere riscritta come

$$
\begin{aligned}
\langle O(\Phi) \rangle &= \frac{\int d\left[\Phi \exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right)\right] O(\Phi')}{\int d\left[\Phi \exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right)\right]} \\
&\simeq \frac{\sum_{i=1}^{M} O(\phi'_i)}{M}
\end{aligned}
$$

per cui l'integrale può essere calcolato come la media aritmetica su un insieme di punti dello spazio delle fasi distribuito secondo la distribuzione di probabilità

$$
\exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right)
$$

L'algoritmo di Metropolis - in teoria

Possiamo scegliere i punti dello spazio delle fasi imponendo che valga la seguente condizione (*principio del bilancio dettagliato*)

$$P(\phi_i)W(\phi_i \to \phi_j) = P(\phi_j)W(\phi_j \to \phi_i)\,,$$

dove la probabilità per uno stato è

$$P(\phi_i) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H(\phi_i)}{k_B T}\right)$$

per cui

$$\frac{W(\phi_i \to \phi_j)}{W(\phi_j \to \phi_i)} = \exp\left(-\frac{H(\phi_j) - H(\phi_i)}{k_B T}\right)$$

L'algoritmo di Metropolis - in pratica

Una iterazione dell'algoritmo funziona così:

1. si sceglie uno stato a caso e lo si modifica;
2. si calcola la variazione di energia δH;
   - se $\delta H \leq 0$, si accetta la modifica;
   - se $\delta H > 0$, si prende un numero casuale r tra 0 e 1:
     - se $r < \exp\left(-\frac{\delta H}{k_B T}\right)$, si accetta la modifica;
     - altrimenti, si tiene il vecchio stato;
3. si calcolano i valori medi sul numero di iterazioni dell'algortitmo;
4. si incrementa il contatore e si riparte dal punto 1.

Esempio: gas di Boltzmann in equilibrio termico - 1

Per un gas ideale di N particelle monoatomiche di massa m, abbiamo

$$H(\Phi) = \frac{1}{2}\, m \sum_{i=1}^{N} (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{1}{2}\, m \sum_{i=1}^{N} v_i^2 \,,$$

per cui

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \int d\Phi H(\Phi) \exp\left(-\frac{H(\phi_i)}{k_B T} \right) = \frac{3}{2} N k_B T \,, \\ c_V &= \frac{1}{k_B T^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) = \frac{3}{2} N\, k_B \,. \end{aligned}$$

Esempio: gas di Boltzmann in equilibrio termico - 2

Implementiamo l'algoritmo di Metropolis in questo modo:

1. si inizializza la velocià ad un valore a caso (ad esempio $v = 1$);
2. si genera un numero casuale r_1 tra 0 e 1 e si modifica la velocità $v' = v + \delta v(2r_1 - 1)$;
3. si calcola la variazione di energia $\delta E = m(v'^2 - v^2)/2$;
   - se $\delta E \leq 0$, si accetta la modifica $(v = v')$;
   - se $\delta E > 0$, si prende un numero casuale r_2 tra 0 e 1:
     - se $r_2 < \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right)$, si accetta la modifica $(v = v')$;
     - altrimenti, si tiene il vecchio stato $(v = v)$;
4. si calcolano i valori medi di E ed E^2 sul numero di iterazioni dell'algortitmo;
5. si incrementa il contatore e si riparte dal punto 2.

Esempio: gas di Boltzmann in equilibrio termico - 3

Utilizzando $m = 1$, $k_B = 1$, $\delta v = 4$ verifichiamo numericamente

1. le relazioni per $\langle E \rangle$ e c_V nel caso unidimensionale;
2. che la distribuzione di probabilità della velocità è una gaussiana con varianza T;
3. che la distribuzione di probabilità dell'energia è $\exp\left(-\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right)$;
4. il risultato non dipende dal valore iniziale della velocità o dal parametro δv.

Generalizzate il codice per il caso di N particelle costruendo un classe `Particle`.