

Appunti per la descrizione del metodo MC-REM

10 marzo 2009

Indice

1	Metodi Montecarlo	2
2	Sistemi non ergodici	3
3	Metodo di Scambio di Repliche (REM)	3
4	Probabilità di transizione in MC-REM	4

1 Metodi Montecarlo

- In meccanica statistica, il valore di aspettazione un'osservabile legata ad una quantità meccanica microscopica dipendente dalle variabili configurazionali, $A(q)$, è data dalla sua media d'insieme. Ad es. nell'insieme canonico

$$\langle A \rangle = \frac{\int dq A(q) e^{-\beta V(q)}}{Z}$$

- Questa formula permette in teoria di calcolare $\langle A \rangle$ da un'espressione del potenziale. In pratica però non è utilizzabile perché
 - l'integrale ha tante dimensioni anche per un modello di pochi atomi, e una griglia anche rada contiene un numero di punti proibitivo (dell'ordine di 10^{3N} per N atomi)
 - la stragrande maggioranza di questi punti contribuisce all'integrale in misura trascurabile
- Questo problema di campionamento è stato risolto da tempo facendo ricorso all'*importance sampling*. In pratica, invece di campionare lo spazio uniformemente e pesare i punti con $e^{-\beta V(q)}$, si campiona lo spazio secondo $e^{-\beta V(q)}$ e si pesa ciascun punto ugualmente
- Occorre quindi una tecnica per generare una distribuzione secondo $e^{-\beta V(q)}$. Generalmente lo si fa costruendo un “*random walk*” tra configurazioni, tale che la distribuzione finale tende ad approssimare quella voluta
- L'algoritmo più usato è quello di Metropolis:

1. si calcola l'energia del sistema nella configurazione di partenza, $V(q)$
2. si genera a caso una nuova configurazione, per esempio muovendo una particella scelta a caso di un movimento casuale
3. si calcola l'energia del sistema nella nuova configurazione, $V(q')$
4. si accetta la mossa con probabilità

$$acc(q \rightarrow q') = \min\left(1, e^{-\beta(V(q')-V(q))}\right)$$

5. se la mossa è accettata, la successiva configurazione nella serie è quella nuova; altrimenti è uguale a quella vecchia
6. si ripete dal primo punto

- L'algoritmo di Metropolis realizza probabilità degli stati che sono stazionarie all'equilibrio, attraverso la condizione, sufficiente ma non necessaria, del *bilanciamento dettagliato* dei flussi tra gli stati:

$$\text{probabilità di passare da } i \text{ a } j = \text{probabilità di passare da } j \text{ a } i$$

2 Sistemi non ergodici

3 Metodo di Scambio di Repliche (REM)

4 Probabilità di transizione in MC-REM

Nell'implementazione di un algoritmo MC-REM è importante avere una comprensione dettagliata dei parametri che influenzano la probabilità di accettare una mossa MC o uno scambio di repliche REM. In particolare è necessario esprimere questa probabilità in funzione della distribuzione di energia potenziale delle singole repliche.

Il numero totale di mosse accettate durante una simulazione può essere diviso in due contributi:

$$N^{acc} = N^{acc}(\Delta E < 0) + N^{acc}(\Delta E > 0) \quad (1)$$

dove $\Delta E = E_2 - E_1$ indica nel caso di una simulazione REM la differenza di energia tra le repliche, e $N^{acc}(\Delta E < 0)$ e $N^{acc}(\Delta E > 0)$ rappresentano rispettivamente il numero di mosse accettate con diminuzione ed aumento di energia.

Per una simulazione di equilibrio in cui sia valida la condizione di bilanciamento dettagliato, per ogni coppia di stati (i, j) con $E_j > E_i$ si ha

$$\text{no. di mosse accettate da } i \text{ verso } j = \text{no. di mosse accettate da } j \text{ verso } i$$

$$N^{acc}(i \rightarrow j) = N^{acc}(j \rightarrow i)$$

Sommando su tutte le possibili coppie (i, j) con $E_j > E_i$:

$$N^{acc}(\Delta E < 0) = N^{acc}(\Delta E > 0) \quad (2)$$

Si noti che questa semplice dimostrazione non è applicabile senza la condizione del bilanciamento dettagliato¹. Nel caso del bilanciamento dettagliato lo stesso risultato si può ottenere per via analitica (cfr. [1])

Di conseguenza abbiamo che il numero di mosse accettate è:

¹Se non è valido il bilanciamento dettagliato, all'equilibrio solo i flussi *totali* in entrata e uscita da ciascuno stato i si devono uguagliare. Supponiamo di avere un sistema in cui sia valido il bilanciamento *non* dettagliato e che per questo valga l'uguaglianza delle probabilità con aumento e diminuzione di energia, (2). Posso costruire un nuovo sistema, anch'esso in equilibrio, scambiando tra loro le energie di due stati $(1, 2)$ contigui in energia e mantenendo invariati tutti i flussi. In questo nuovo sistema vale ancora il bilanciamento non-dettagliato, perché non ho modificato i flussi; tuttavia, tra i due flussi $N^{acc}(1 \rightarrow 2)$ e $N^{acc}(2 \rightarrow 1)$, quello che contribuiva a $N^{acc}(\Delta E < 0)$ ora contribuisce a $N^{acc}(\Delta E > 0)$ e viceversa; quindi se $N^{acc}(1 \rightarrow 2) \neq N^{acc}(2 \rightarrow 1)$ l'uguaglianza (2) non vale più.

$$N^{acc} = 2N^{acc}(\Delta E < 0) \quad (3)$$

Inoltre, poichè l'algoritmo accetta con probabilità unitaria le mosse con $\Delta E < 0$, possiamo scrivere

$$N^{acc} = 2N(\Delta E < 0)$$

e in termini di probabilità:

$$P^{acc} = 2P(\Delta E < 0) \quad (4)$$

Cioè, la probabilità di accettare una mossa in cui una replica a temperatura bassa assume la configurazione di una replica a temperatura alta è due volte la probabilità che la replica a T alta abbia una energia *inferiore* a quella a T bassa.

È possibile esprimere questa probabilità in funzione delle distribuzioni delle energie delle singole repliche. La probabilità $P(\Delta E)$ di trovare una differenza di energia ΔE è data dalla funzione di correlazione (*cross-correlation*) delle singole distribuzioni:

$$P(\Delta E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE P_1(E) P_2(E + \Delta E) \quad (5)$$

La probabilità di accettazione totale (4) si ottiene integrando l'ultima espressione su tutti i valori negativi di ΔE . Ponendo $\Delta E \equiv \delta$

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE P_1(E) P_2(E + \delta) \quad (6)$$

$$P^{acc} = 2 \int_{-\infty}^0 P(\delta) d\delta \quad (7)$$

Si può scrivere un'altra espressione per P^{acc} ponendo $\delta \equiv E' - E$. Si ha (cfr. eq. (7) in [1]):

$$P^{acc} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE P_1(E) \int_{-\infty}^E dE' P_2(E')$$

e definendo la funzione integrale di P_2

$$Q_2(E) = \int_{-\infty}^E dE' P_2(E')$$

$$P^{acc} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE P_1(E) Q_2(E) \quad (8)$$

Dunque la probabilità di accettazione è data in base alla (7) dall'integrale (esteso fino a $\delta = 0$) della funzione di correlazione di P_1 e P_2 , o, in base alla (8), dalla correlazione (calcolata per $\delta = 0$) di P_1 con la funzione integrale di P_2 . Un'analisi di queste quantità mostra che entrambe sono una quantificazione dell'overlap delle due distribuzioni.

Innanzitutto notiamo che la distribuzione $P_2(E)$ è spostata a destra rispetto a $P_1(E)$ dato che corrisponde ad una temperatura più alta (vedi Figure 4 on page 6).

Consideriamo la seconda espressione, (8). Quanto più basso è il valore di $P_2(E)$ nella regione in cui P_1 è significativamente diverso da zero (cioè quanto minore è la sovrapposizione tra le due distribuzioni), tanto minore è anche il valore di $Q_2(E)$ in questa regione, e quindi tanto più piccolo è l'integrale (8).

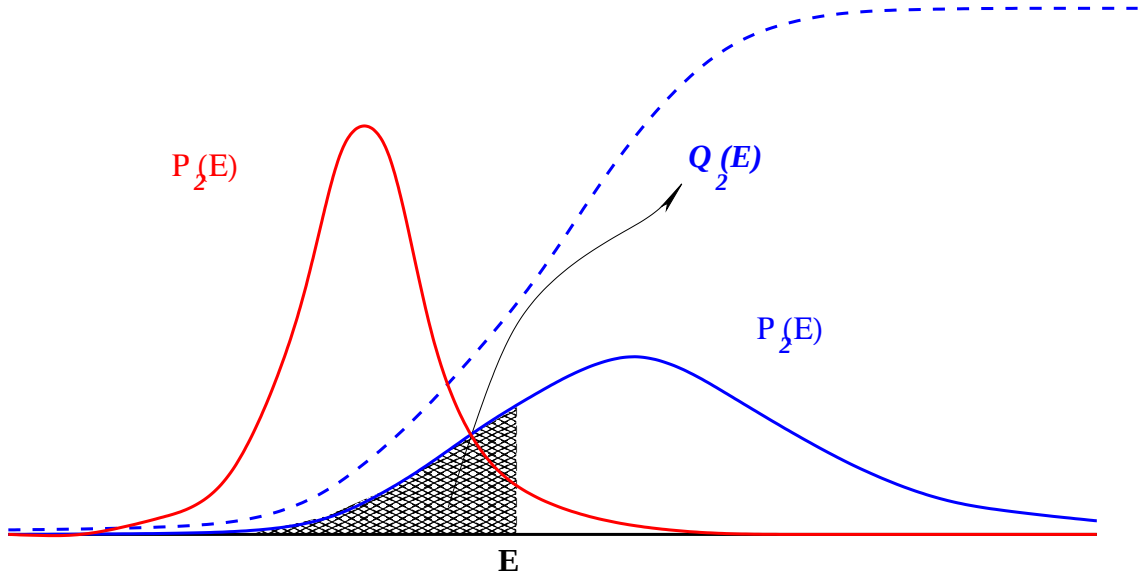


Figura 1: Illustrazione del calcolo di P^{acc} con la formula (8)(vedi testo).

Utilizzando invece la prima espressione (7), occorre considerare l'andamento della correlazione (6) in funzione di δ (vedi Figure 4 on page 7). Essa ha valore nullo per $\delta = -\infty$ (cioè per $P_2(E + \delta)$ infinitamente spostato a *destra* rispetto a $P_1(E)$) e cresce con il crescere di δ fino ad un valore finito per $\delta = 0$; in seguito assume valori crescenti con l'ulteriore crescere di δ fino ad un valore massimo in corrispondenza dello spostamento (verso *sinistra*, con $\delta > 0$) che dà la massima sovrapposizione di $P_1(E)$ con $P_2(E + \delta)$, per tornare ad annullarsi a $\delta = +\infty$. L'integrale di questa funzione di correlazione che contribuisce a P^{acc} è solo la parte da $-\infty$ a

0, e sarà tanto minore quanto minore è il valore della correlazione sull'estremo superiore $\delta = 0$, cioè quanto minore è la sovrapposizione di $P_1(E)$ con $P_2(E)$.

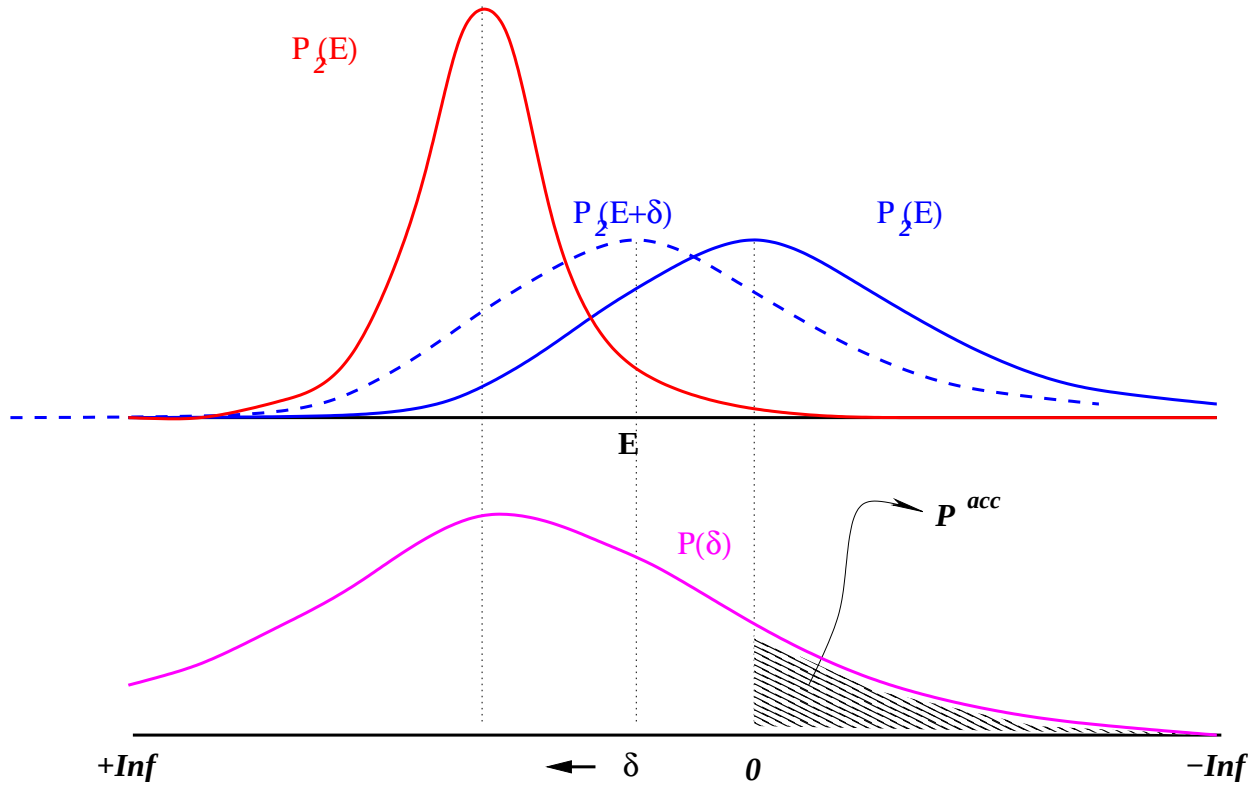


Figura 2: Illustrazione del calcolo di P^{acc} con la formula (7). Nel diagramma inferiore, la funzione di correlazione è riportata in funzione di δ con l'asse delle ascisse invertito.

Riferimenti bibliografici

- [1] D. A. Kofke. On the acceptance probability of replica-exchange Monte Carlo trials. *J. Chem. Phys.*, 117:6911–6914, 2002.