بسم الله الرحمن الرحیم   جلسه   ۱۴۰۰/۱۰/۱۴

Optimization in thermodynamical System

☆ بهینه سازی یک سیستم ترمودینامیکی

- توجه مشخصات ترمودینامیکی
  - میکروسکوپیک
  - ماکروسکوپیک
- توجه به خواص که ظهور و بروز در مقیاس ماکروسکوپیک
- یک سیستم بس ذره‌ای — many Body system
- تعادلی یا غیرتعادلی باشد
- تعادل ترمودینامیکی
  - تعادل گرمایی — T
  - تعادل مکانیکی — P
  - تعادل شیمیایی — μ

☆

$$\langle f \rangle_{\text{ensemble}} = \int d\Gamma \, f(\Gamma) \, \rho(\Gamma)$$

$\langle f \rangle$: observable quantity

$d\Gamma$: phase space

$\rho(\Gamma)$: Probability Distribution

Recall that canonical Ensemble. $N = cts$

$$\langle f \rangle = Tr(\rho f)$$

$$Z(N,V,T) = \sum_{\{C\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{C\})}$$

$\{C\}$: کلیه پیکربندی‌های موجود — all available Configuration

$$\rho(\{C\}) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{C\})}}{Z(N,T,V)}$$

$$\langle f\rangle = \underbrace{\int_{\text{phase space}} d\Gamma(\{C\})\, f(\Gamma(\{C\}))\, \underline{\rho(\Gamma(\{C\}))}}_{\text{Integration}} \quad ☆$$

علی الاصول حل انتگرال مذکور را می توان به صورت عددی با دو حالت زیر دنبال کرد

Ⓐ $$\langle f\rangle = \frac{1}{N(\{C\})} \sum_{\{C\}}^{N(\{C\})} f(\{C\})\, \rho(\{C\}) =$$

Abundance فراوانی

Ⓑ Importance Sampling method پیکربندی هایی در نظر گرفته می شوند که علی الاصول نقش مهم تری و بارزتری در تعیین مقدار چشم داشتی کمیت مورد نظر دارند

Observable

$$\langle f\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(\{C\}_i)$$

انتخاب $\{C\}$ با وزن $\rho(\{C\})$ صورت می گیرد

* Metropolis algorithm $\longrightarrow AR = \min\left\{1, \frac{\rho(\{C\}_{i+1})}{\rho(\{C\}_i)}\right\}$

$$\Big\{ \underbrace{\{C\}_1, \{C\}_2 \ldots \{C\}_N}_{\rho(\{C\})} \Big\}$$

جمع بندی کنیم. در محاسبه کمیت مشاهده پذیر با تکیه بر Importance Sampling حالت ها (پیکربندی های) انتخاب می شوند

که دارای بیشترین توزیع $\rho(\{C\})$ هستند و در نتیجه حالت های (پیکربندی های) نقش مهمی در $\langle f\rangle$ دارند به طور خودکار

کنار گذاشته می شوند

Ex1: $\langle f \rangle = \sum_{m=1}^{\Gamma} f_m \, \rho_m$

L | R

N = 4

$\Omega = 2^4 = 16 \equiv$ # of microstate

Γ : # of Macrostate

$\Gamma = 5$

بزرگ‌ها

macrostates

m=1: 4 Left – ∅ Right $\longrightarrow$ $\binom{4}{0} = 1$

m=2: ∅ Left – 4 Right $\longrightarrow$ $\binom{4}{0} = 1$

m=3: 1 Left – 3 Right $\longrightarrow$ $\binom{4}{1} = \frac{4!}{1!\,3!} = 4$

m=4: 3 Left – 1 Right $\longrightarrow$ $\binom{4}{1} = 4$

m=5: 2 Left – 2 Right $\longrightarrow$ $\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!\,2!} = \frac{\cancel{4}^{2} \times 3 \times \cancel{2!}}{\cancel{2}!\,\cancel{2!}} = 6$

حالت میکرو

تمیز پذیر هستند ← ترتیب مهم است.

Combination

$$\langle f \rangle = f_{m=1}\,\rho_{m=1} + f_{m=2}\,\rho_{m=2} + f_{m=3}\,\rho_{m=3} + f_{m=4}\,\rho_{m=4} + f_{m=5}\,\rho_{m=5}$$

$$= f_{m=1}\frac{1}{16} + f_{m=2}\frac{1}{16} + f_{m=3}\frac{4}{16} + f_{m=4}\frac{4}{16} + f_{m=5}\frac{6}{16}$$

$$\frac{\rho(\text{2 Left} - \text{2 Right})}{\rho(\text{3 Left} - \text{1 Right})} = \frac{6}{4} = \frac{3}{2} = 1.5$$

Thermodynamical limit $\quad N = 10^{23} \rightarrow$

$N = 100 \longrightarrow \rho(50-50) = \frac{100!}{50!\,50!}$ $\qquad \rho(50-50) \gg \cdots$

$\rho(90-10) = \frac{100!}{90!\,10!}$

$N=100$ $\quad \frac{g(50-50)}{g(1-99)} = \frac{99!}{50!\,50!} \gg 1$

Ex 2: Canonical Ensemble $\quad T=\text{cts}, \; N=\text{cts}$

$$Z(T,V,N) = \sum_{\{C\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{C\})} \quad \leftarrow \quad \mathcal{H}(\{C\}) = \mathcal{H}_{\text{Kinetic}} + \underbrace{\mathcal{U}_{\text{Interaction}}}$$

$D=3$

$$\mathcal{H}(\{C\}) = \mathcal{H}_{\text{Kinetic}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$Z(T,V,N) = \int \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N}}\, e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} = \left[\int \frac{d^3q\, d^3p}{h^3}\, e^{-\frac{\beta(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2m}}\right]^N$$

$$= \left[Z(T,V,N=1)\right]^N$$

$$\boxed{Z = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N}$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k T \rightarrow \boxed{\int \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N}}\, \mathcal{H}(q)\, \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}}$$

$$C_V = \left.\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T}\right|_V = \frac{\beta}{T}\left[\underbrace{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}_{\sigma_E^2}\right]$$

$$\boxed{C_V = \frac{\beta}{T}\,\sigma_E^2}$$

Constant External magnetic field

$$\langle M \rangle = \sum_{\{C\}} M\{C\}\, \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{C\})}}{Z(T,V,N)}, \qquad \mathcal{H} = -\vec{B}_{\text{ext}} \cdot \sum_{i=1}^{N} \vec{m}_i$$

Intrinsic magnetic moment

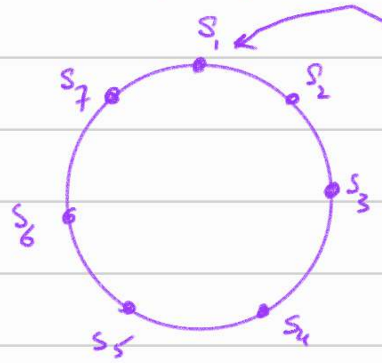
$$\langle M \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_{ext}} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial B_{ext}} F \longleftarrow \text{Helmholtz-free Energy}$$

$$\chi = \lim_{B_{ext} \to 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B_{ext}} = \beta \left[\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right]$$

$$= \beta \, \sigma_M^2$$

$$\boxed{\langle M \rangle = \chi \, B_{ext}} \checkmark$$

Ex 3. 1-Dimensional Ising-Model 1924



$N = 7$

$S_8 = S_1$

$\boxed{S_{N+1} = S_1}$

$S_i = \pm 1$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j$$

$$Z(T, V, N) \neq \left[Z(T, V, 1) \right]^N$$

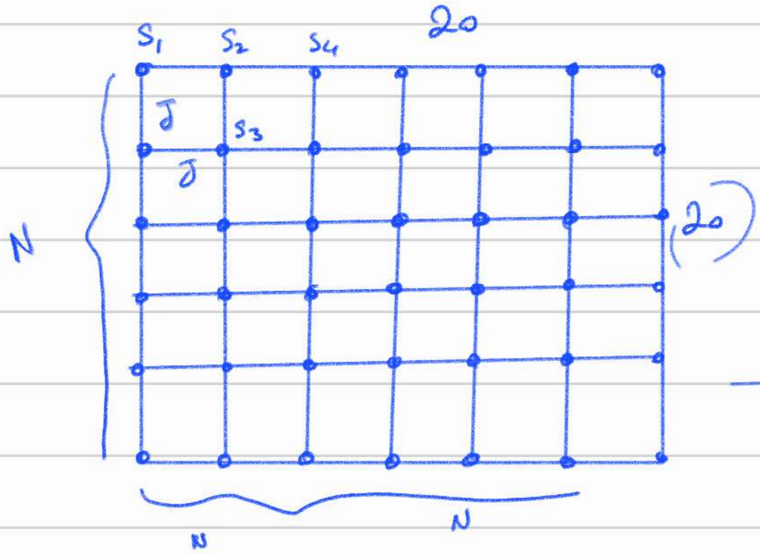
$$Z = \sum_{S_1 = -1}^{+1} \sum_{S_2 = -1}^{+1} \cdots e^{+\beta J \sum_{\langle ij \rangle}^{N} S_i S_j}$$

$$= \mathrm{Tr}(T^N) \qquad T = \begin{bmatrix} \langle +1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | +1 \rangle & \langle +1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | -1 \rangle \\ \langle -1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | +1 \rangle & \langle -1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | -1 \rangle \end{bmatrix}$$

Transfer matrix method.

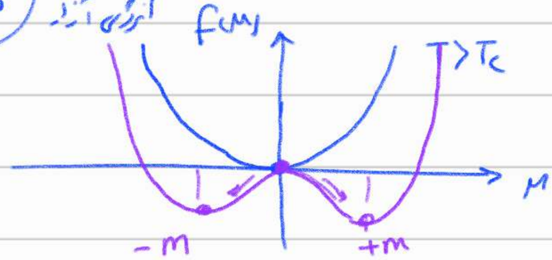
$$T = \begin{bmatrix} e^{\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{+\beta J} \end{bmatrix}$$

Ex4. 2-D Ising model.



$S_i = \pm 1$

$J < 0 \longrightarrow$ Ferromagnetic



Second order phase transition

$$M = \sum_{i=1}^{N} S_i \leftarrow \text{Magnetization}$$

$N_{spin} = (N)^2$

$N = 20$

$N_{spin} = (20)^2 = 400$

$\boxed{\{S_i\},\ i = 1 \dots 400}$

$$\begin{cases} S_i = +1 \\ S_i = -1 \end{cases}$$

$$\Omega = 2^{400} = 2.58 \times 10^{120}$$

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^{\Gamma} M_i P_i$$

مقدار مغناطش برای آن پیکربندی

احتمال رخ دادن پیکربندی i

$$M_i = \sum_{j=1}^{400} S_j^{(i)}$$

پیکربندی i ام

اسپین j ام

10^9 flops

$$\text{Elapsed-Time} = \frac{2.58 \times 10^{120}}{10^9} = 8.3 \times 10^{103}\ \text{yr}$$

$$T_{Universe} = 14 \times 10^9\ \text{yr}$$

$$\frac{\text{Elapsed-Time}}{T_{univers}} = \frac{8.8\times 10^{103}\ \text{yr}}{14\times 10^{9}\ \text{yr}} = 10^{93}$$

Importance Sampling ← الزاماً

تنها حالت هایی را انتخاب کنیم که احتمال رخ دادن آنها بیشتر باشد

به جای اینکه هر پیکربندی را انتخاب کنیم و سپس وزن (احتمال) دهیم، بلکه صرفا پیکربندی هایی انتخاب شوند
که احتمال بیشتری رخ دهند

Metropolis

$$\{S\}_{old} \longrightarrow \{S\}_{New}$$

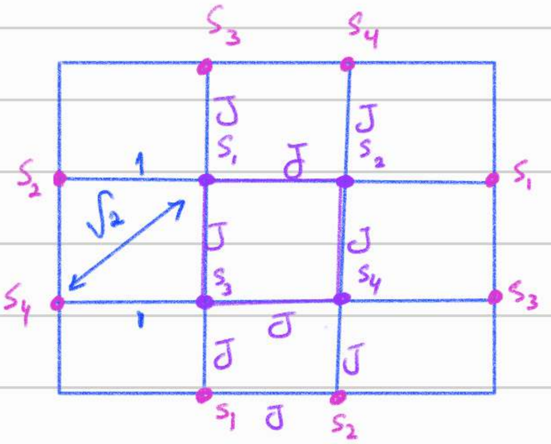
$$\rho_{old} \sim e^{-\beta \mathcal{H}(\{S\}_{old})}$$

$$\rho_{New} \sim e^{-\beta \mathcal{H}(\{S\}_{New})} \Longrightarrow AR = \min\left\{1, \frac{\rho_{New}}{\rho_{old}}\right\}$$

محتمل‌تر باشند ← $\{S\}$

Ex 4: 2D-Ising $N=4$ $S=\pm 1$ $B_{ext} = B\hat{k}$

Periodic Boundary Condition



$$\mathcal{H} = \underbrace{-J\sum_{\langle ij\rangle} S_i S_j}_{\text{Internal Intraction}} - \underbrace{B_{ext}\sum_{i=1}^{4} S_i}_{\text{External Intraction}}$$

نزدیکترین همسایه

$$N = \Omega = 2^4 = 16$$

$$\boxed{B_{ext} = 0}$$

↑↑
↑↑

یک از حالت‌های ممکن

① All up

$$\rho_{\text{All-up}} = \frac{\binom{4}{4}}{2^4} = \frac{1}{16} \quad , \quad \mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j$$

کل حالت‌ها

$$= -\frac{J}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^{4} S_i}_{} \underbrace{\sum_{j=1}^{4} S_j}_{} = -\frac{J}{2} [4 \times 4]$$

تکراری

$$\mathcal{H}_{\text{All-up}} = -8J$$

$$M_{\text{All-up}} = \sum_{i=1}^{4} S_i = 4$$

↑↑
↑↑

② All Down

$$\rho_{\text{All-Down}} = \frac{\binom{4}{4}}{2^4} = \frac{1}{16}$$

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \left[\sum_{i=1}^{4} S_i \sum_{j=1}^{4} S_j \right] = -8J$$

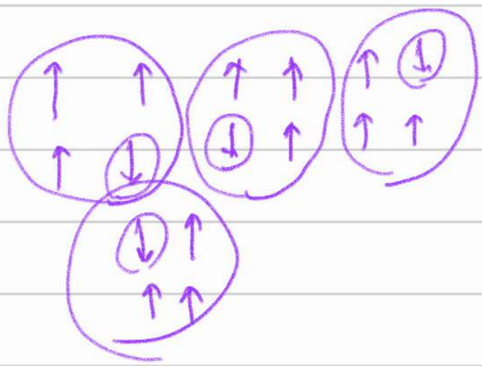
$$M_{\text{All-Down}} = \sum_{i=1}^{4} S_i = -4$$

↓↓
↓↓

③ 3up - 1 Down

تعداد حالت

$$\rho_{\text{3up-1Down}} = \frac{\binom{4}{1}}{2^4} = \frac{4}{16}$$



$$\mathcal{H}_{\text{3up-1Down}} = 0 \qquad M_{\text{3up-1Down}} = 2$$

④ 1up - 3 Down

$$\rho_{\text{1up-3Down}} = \frac{\binom{4}{1}}{2^4} = \frac{4}{16}$$

$$\mathcal{H}_{\text{1up-3Down}} = 0 \qquad M_{\text{1up-3Down}} = -2$$

5

2up_2Down

$$\rho_{2up-2Down} = \frac{\binom{4}{2}}{2^4} = \frac{6}{16} \rightarrow$$ ریزحالت داریم .

$$\underbrace{\underbrace{\begin{matrix}\uparrow & \uparrow \\ \downarrow & \downarrow\end{matrix}} \quad \underbrace{\begin{matrix}\uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \downarrow\end{matrix}} \quad \underbrace{\begin{matrix}\downarrow & \downarrow \\ \uparrow & \uparrow\end{matrix}} \quad \underbrace{\begin{matrix}\downarrow & \uparrow \\ \downarrow & \uparrow\end{matrix}}}_{\mathcal{H}=0,\ M=0} \quad \Bigg\} \ \mathcal{H}=0$$

$$\underbrace{\underbrace{\begin{matrix}\uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \uparrow\end{matrix}} \quad \underbrace{\begin{matrix}\downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow\end{matrix}}} \quad \Bigg\} \ \mathcal{H} = +8J$$

$\mathcal{H} = +8J$

$M = 0$

$$Z(T, B_{ext}, 4) = \sum_{\{S_i\}=-1}^{+1} e^{\beta J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j} = \sum_{S_1=-1}^{S_1=+1} \sum_{S_2=-1}^{+1} \sum_{S_3=-1}^{+1} \sum_{S_4=-1}^{+1} e^{\beta J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j}$$

$$= \underbrace{1 e^{+\beta 8J}}_{\text{All\_up}} + \underbrace{1 e^{+\beta 8J}}_{\text{All\_Down}} + \underbrace{4 e^{0}}_{\text{3up\_1Down}} + \underbrace{4 e^{0}}_{\text{1up\_3Down}}$$

$$+ \underbrace{4 e^{0} + 2 e^{-\beta 8J}}_{\text{2up\_2Down}}$$

$$\boxed{Z = 2 e^{+\beta 8J} + 12 e^{0} + 2 e^{-\beta 8J}}$$

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\{s_i\}=-1}^{+1} \mathcal{H}(\{s\}) \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{s\})}}{Z}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$= \frac{1}{Z}\Big[\underbrace{-8J\, e^{+\beta 8J}}_{\text{All-up}} \; \overbrace{- 8J\, e^{+\beta 8J}}^{\text{All-Down}} + \overbrace{4(0)\, e^{0}}^{\text{1up-3Down}} + \overbrace{4(0)\, e^{0}}^{\text{3up-1Down}} + \underbrace{4(0)\, e^{0}}_{\text{2up-2up}}$$

$$+ \underbrace{2(8J)\, e^{-\beta 8J}}_{\text{2up-2up}} \Big]$$

تمام پیکربندی‌ها را نگاه کردیم بعد وزن دهی کردیم $\frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}$ و بعد ضرب هر کدام کمیتش هر پیکربندی را خواندیم و بعد

نهایتاً $\langle \mathcal{H} \rangle$ بدست آمد.

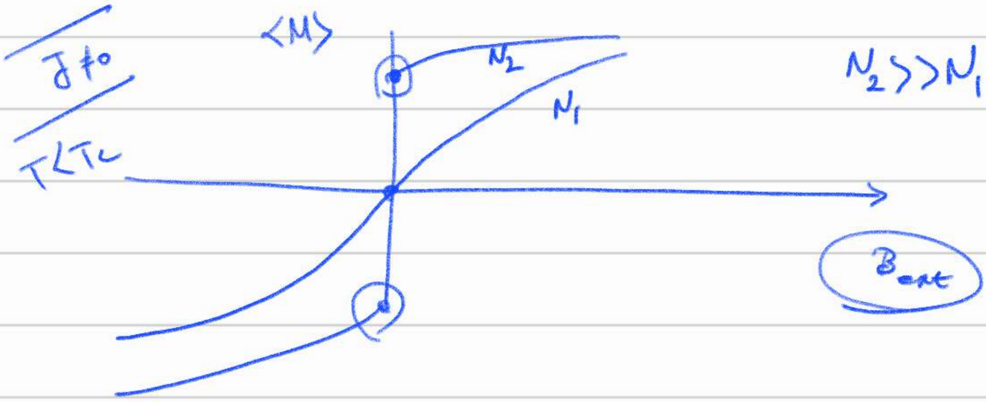
$$\langle M \rangle = \sum_{\{s\}} M(\{s\})\, \rho(\{s\})$$

$$\langle M \rangle = \sum_{\{s\}} M(\{s\}) \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{s\})}}{Z} \longrightarrow \langle |M| \rangle$$

$$= \frac{1}{Z}\Big[\underbrace{4 \times 1 \times e^{+\beta 8J}}_{\text{All up.}} - \underbrace{4 \times 1 \times e^{+\beta 8J}}_{\text{All-Down}} + \underbrace{2 \times 4 \times e^{0}}_{\text{3up-1Down}} - \overbrace{2 \times 4 \times e^{0}}^{\text{1up-3Down}}$$

$$\underbrace{+ 0 \times 4\, e^{0} + 0 \times 2 \times e^{+\beta 8J}}_{\text{2up-2Down}} \Big]$$

$= 0 \longrightarrow$ بدیهی است $B_{ext} = 0$



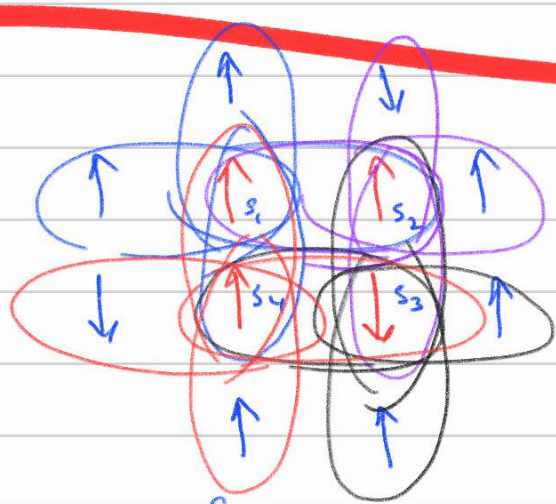
$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle = \frac{1}{2}\left[\, 2\times 64\, e^{\beta 8J} + (2\times 64)\, e^{-\beta 8J} \right]$$

$$\langle |M| \rangle = \frac{1}{2}\left[\, 8\, e^{\beta 8J} + 16 \right]$$

$$\langle M^2 \rangle = \frac{1}{2}\left[(12\times 16)\, e^{\beta 8J} + 32 \right]$$

C_v ✓, χ ✓

3 up 1 Down



$$\sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j = \frac{1}{2}\Big[\overbrace{(+1)(+1) + (+1)(+1) + (+1)(+1) + (+1)(+1)}^{s_1}$$

$$\overbrace{+ (+1)(+1) + (+1)(-1) + (+1)(-1) + (+1)(+1)}^{S_2}$$

$$\overbrace{+ (-1)(+1) + (-1)(+1) + (-1)(+1) + (-1)(+1)}^{S_3}$$

$$\overbrace{+ (+1)(-1) + (+1)(-1) + (+1)(+1) + (+1)(+1)}^{S_4} \Big]$$

$$\sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j = \frac{1}{2}\left[4 + 0 - 4 + 0 \right] = 0$$

چون N کوچک بود توانستیم همه پیکربندی ها را در نظر بگیریم و کمیت های مشاهده پذیر را بدست بیاوریم

و وزن (احتمال) به هم دیگر نتیجه می آید ← بهینه نیست.

$\underline{\underline{N \to \infty}}$

MCMC or HMC or Genetic Algorithms to find the expectation value of observable quantity.