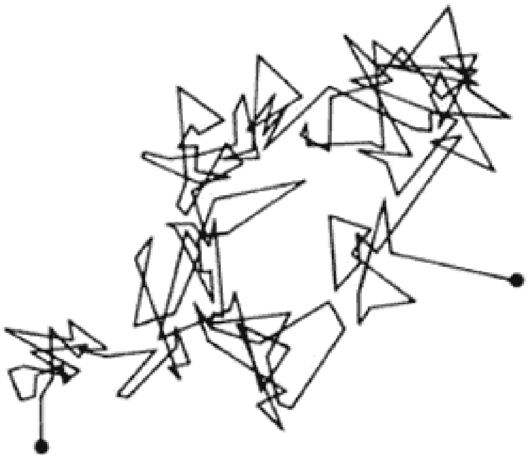
Dinámica Browniana (o de Langevin):



Historia:

Brown (1828), Einstein (1905), Langevin (1908), Perrin(1911).

Einstein (1905): ecuación para la distribución de probabilidad :

$$\frac{\partial P(\vec{r},t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^{\,2}} P(\vec{r},t)$$

Ecuación de Difusión. Distribución de probabilidad no estacionaria.

Langevin (1908) : Ecuación diferencial estocástica.

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\gamma\vec{r} + q\xi(t)$$

$-\gamma r$ es un rozamiento viscoso y $\xi(t)$ es una fuerza estocástica cuyas propiedades estadísticas son:

i) $<\xi(t)> = 0$ y ii) $<\xi(t)\xi(t')> = \delta(t-t')$ y $q^2 = 2\gamma k_B T$

de aquí se deduce $D = k_B T/\gamma$ (relación de Einstein).

Si la partícula está sometida a un potencial V(r):

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\eta\vec{r} - \vec{\nabla}V(\vec{r}) + q\xi(t)$$

Ecuación de Langevin: describe la dinámica de una partícula en equilibrio con un baño térmico a temperatura T.

En general si tenemos un proceso estocástico dado por una ecuación general (1d) de Langevin:

$$\frac{dx}{dt} = a(x,t) + b(x,t)\xi(t)$$

con $<\xi(t)> = 0$ y $<\xi(t)\xi(t')> = \delta(t-t')$.

podemos encontrar una ecuación equivalente para la distribución de probabilidad $P(x,t)$.

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\left[a(x,t)P(x,t)\right] + \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[(b(x,t))^2 P(x,t)\right] =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x}J(x,t) \text{ donde } J(x,t) = \left[a(x,t)P(x,t)\right] + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left[(b(x,t))^2 P(x,t)\right]$$

Ecuación de Fokker-Planck.

Para varias variables: $a(x,t)$ es un vector y $b(x,t)$ es una matriz. Casos particulares:

i) $b(x,t) = 0$. Dinámica determinista. Ecuación de Liouville.

ii) $a(x,t) = 0$. Dinámica estocástica. Ecuación de Difusión.

Dinámica de Langevin (solución numérica).

Permite la simulación de el conjunto canónico dentro de un esquema de DM.

Algoritmos de integración de ecuaciones diferenciales estocásticas (SDE):

- Convergencia en las trayectorias.
- Convergencia en los promedios.

Consideremos SDE $dx/dt = f(x) + D^{1/2}\xi(t)$.

Runge-Kutta 2º Orden:

$$g_1 = f(x_o + (\Delta t D)^{1/2}\lambda_1 Z)$$

$$g_2 = f(x_o + \Delta t \beta g_1 + (\Delta t D)^{1/2}\lambda_2 Z)$$

$$x = x_o + \Delta t(A_1 g_1 + A_2 g_2) + (\Delta t D)^{1/2}\lambda_0 Z$$

donde λ_1 , λ_2 , λ_0 , β, A_1 y A_2 son los parámetros del algoritmo. Z es un número aleatorio de distribución gaussiana. Una elección posible de parámetros es:

$A_1 = A_2 = ½$, $\beta=1$, $\lambda_0=1$, y ($\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$) o
($\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 1$)

Modelos estocásticos.

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta a\frac{dx}{dt} + \tilde{q}\xi(t)$$

$$m\dot{v} = -6\pi\eta a v + \tilde{q}\xi(t)$$

Si definimos

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\dot{v} = -\Gamma\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta v} + q\xi(t)$$

En general si $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\phi_i, \mathrm{grad}(\phi_i))$, p. e. una energía libre de GL.

$$\dot{\phi}_i = -\Gamma\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\phi_i} + q\xi_i(t)$$

$$\langle\xi_i(t)\xi_j(t)\rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$$

Modelo A o TDGL model.

La ecuación de FP para el modelo A es

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \Gamma \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \phi_i} [\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_i} P] + \frac{q^2}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \frac{\partial^2 \delta_{ij} P}{\partial \phi_i \phi_j}$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial J_i}{\partial \phi_i} = \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

Donde hemos definido una densidad de corriente

$$J_i(\phi_1, \cdots, \phi_N) = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_i} P - \frac{q^2}{2} \frac{\partial P}{\partial \phi_i}$$

En condición estacionaria

$$\frac{\partial J_{i,\mathrm{stat}}}{\partial \phi_i} = 0$$

$$J_{i,\mathrm{stat}}(\phi_1, \cdots, \phi_N) = 0$$

, y por tanto $$P_{\mathrm{eq}}(\{\phi_i\}) \propto \exp\left(-\frac{2\Gamma}{q^2}\mathcal{F}(\{\phi_i\})\right)$$

, y de aquí $$q^2 = 2\Gamma k_B T$$

$$\dot{\phi}_i = -\Gamma\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\phi_i} + \sqrt{2\Gamma k_B T}\;\xi_i(t)$$

$$P_{\mathrm{eq}}(\{\phi_i\}) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{F}(\{\phi_i\})}{k_B T}\right)$$

$\langle\rho\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i\rangle$ $$\frac{\partial\langle\rho\rangle}{\partial t} = -\Gamma\sum_{i=1}^{N}\langle\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\phi_i}\rangle$$

Modelo B: Parámetro de orden conservado.

Queremos implementar una dinámica en la que el parámetro de orden se conserve

$$\rho = \int \phi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

Reemplazamos $\Gamma = -\lambda \nabla^2$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \lambda \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \eta(\mathbf{x}, t)$$

La condición de equilibrio para

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = -2 k_B T \lambda \nabla^2 \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t')$$

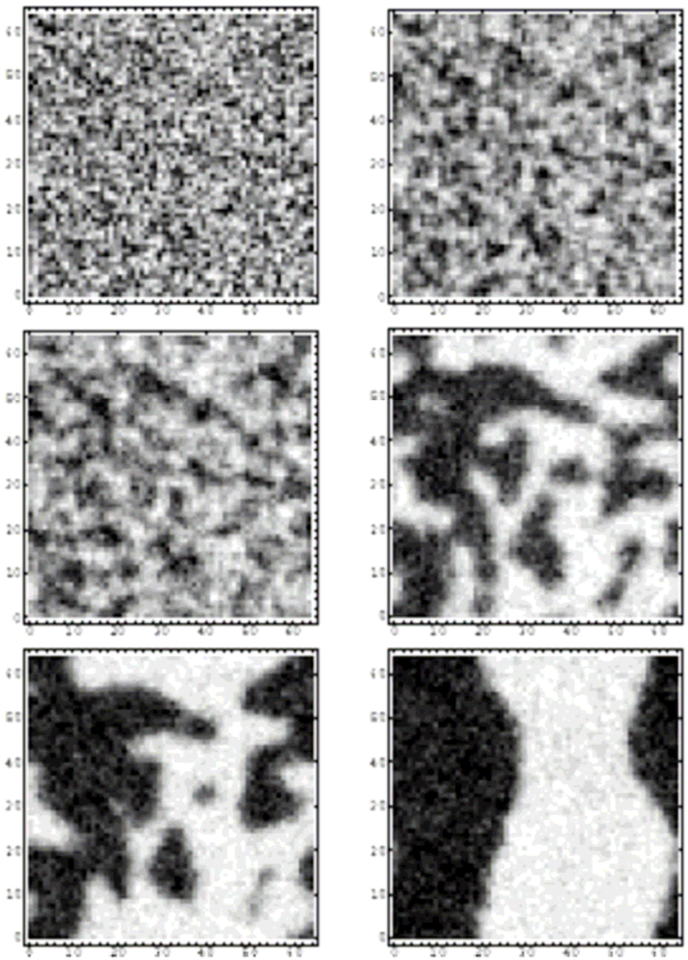
Luego las ecuaciones de Langevin quedan:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \lambda \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \sqrt{2\lambda k_B T}\ \nabla \cdot \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, t)$$

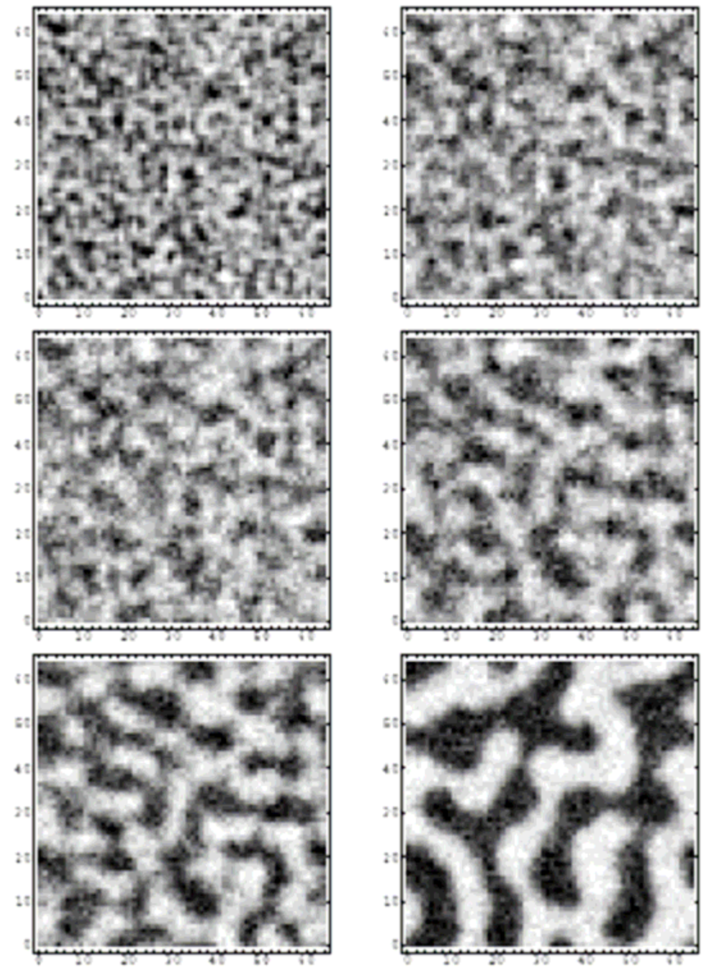
Y el parámetro de orden se conserva:

$$\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} = \lambda \int d\mathbf{x} \nabla^2 \langle \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \rangle = 0$$

Model A



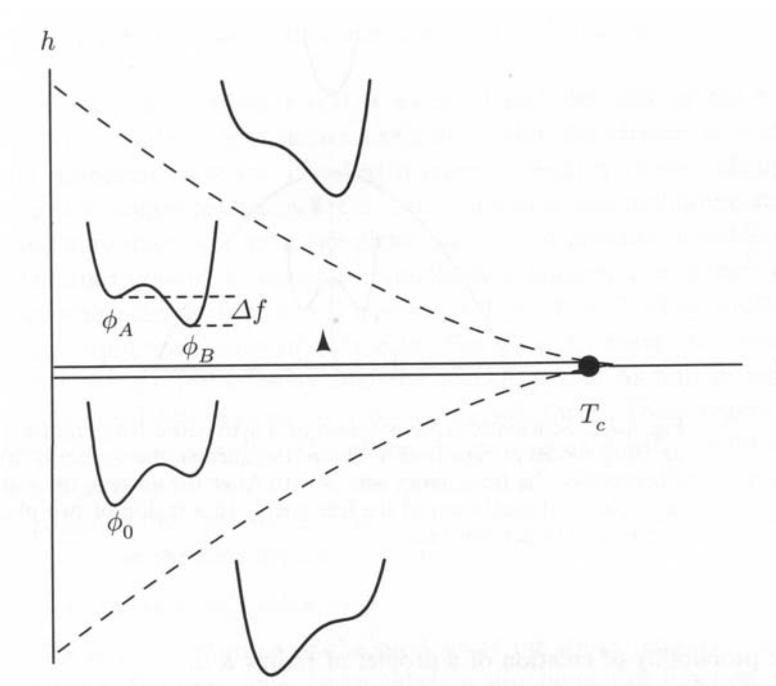
Model B

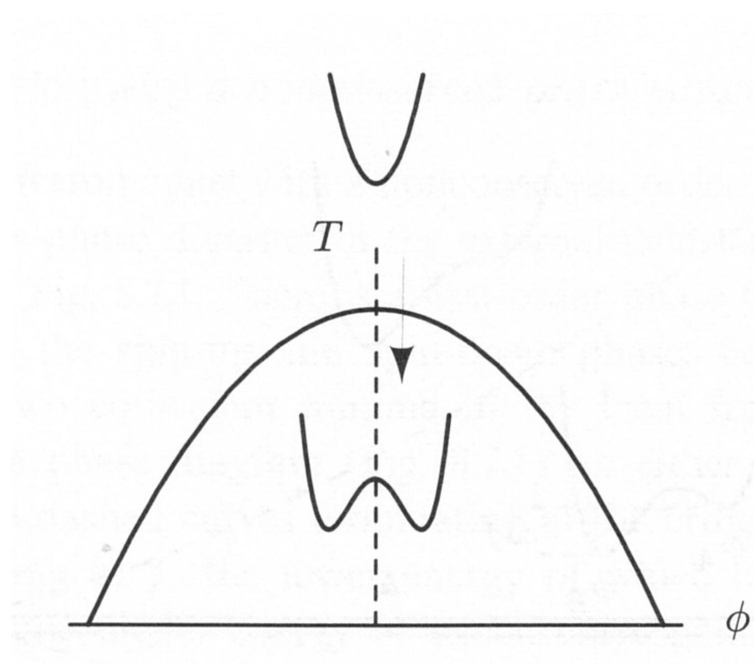


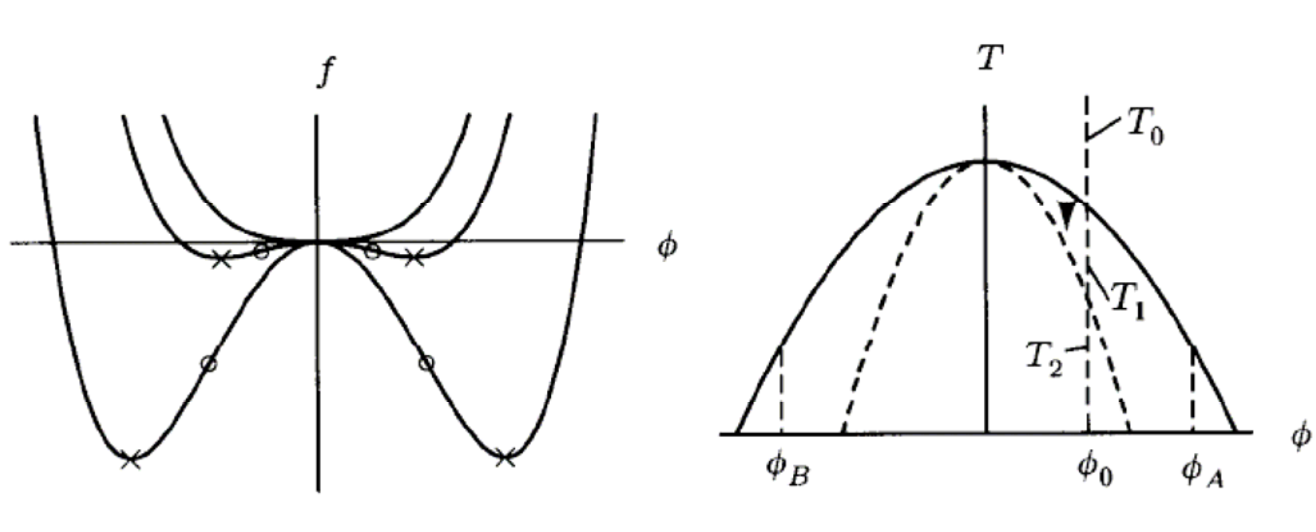
Nucleación y decomposición espinodal (aproximación al eq.):

$$\tilde{S}(\mathbf{x}-\mathbf{x}',t) = \langle \phi(\mathbf{x},t)\phi(\mathbf{x}',t)\rangle. \qquad \tilde{S}(\mathbf{x},t) = X(|\mathbf{x}|/L(t)),$$

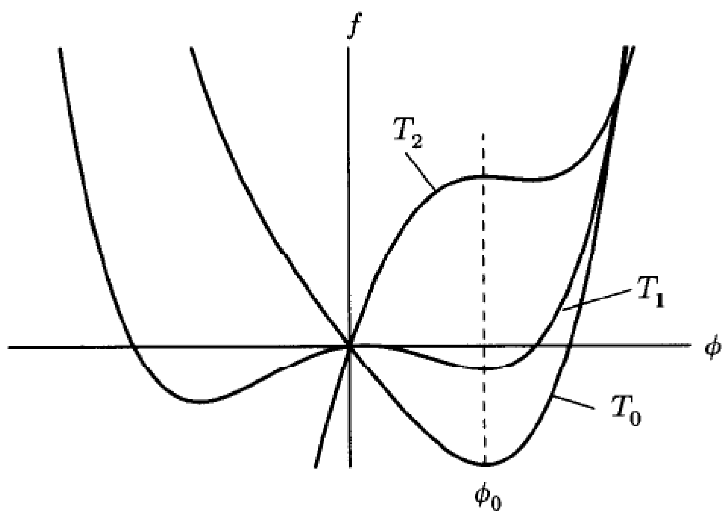
$$L(t) \sim t^{\omega}. \qquad \omega = 1/2.$$







(a) (b)



$$\omega = 1/3.$$

Table 8.6.1. *Properties of stochastic dynamical models.*

Model	Designation	System	Dimension of order parameter	Non-conserved fields	Conserved fields	Non-vanishing Poisson bracket
	A	Kinetic Ising anisotropic magnets	n	ϕ	none	none
Relaxational	B	Kinetic Ising uniaxial ferromagnet	n	none	ϕ	none
	C	Anisotropic magnets structural transitions	n	ϕ	m	none
Fluid	H	Gas-liquid binary fluid	1	none	ϕ $\mathbf{j}$	$\{\phi, \mathbf{j}\}$
Symmetric planar magnet	E	Easy-plane magnet, $h_z = 0$	2	ψ	m	$\{\psi, m\}$
Asymmetric planar magnet	F	Easy-plane magnet, $h_z = 0$ superfluid helium	2	ψ	m	$\{\psi, m\}$
Isotropic antiferromagnet	G	Heisenberg antiferromagnet	3	ψ	$\mathbf{m}$	$\{\psi, \mathbf{m}\}$
Isotropic ferromagnet	J	Heisenberg ferromagnet	3	none	$\mathbf{m}$	$\{\mathbf{m}, \mathbf{m}\}$