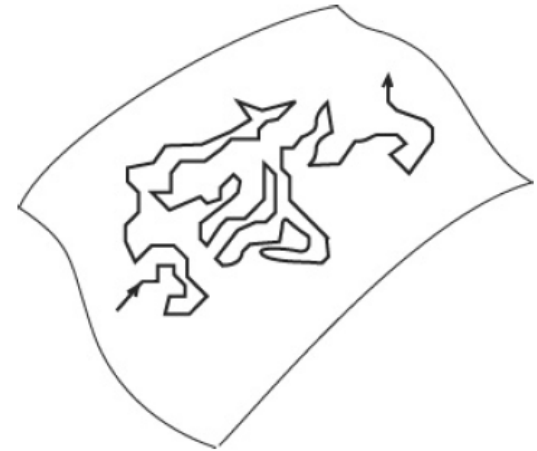


Interpretación dinámica de la Mecánica Estadística.



Evolución de un sistema: Proceso estocástico

$$\Omega_1 \rightarrow \Omega_2 \rightarrow \Omega_3 \rightarrow \dots \Omega_n \rightarrow \dots$$

Sea $P(t_1, \Omega_1; t_2, \Omega_2; t_3, \Omega_3; \dots; t_n, \Omega_n; \dots)$ la probabilidad de la secuencia de configuraciones a tiempos discretos. ($t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n$).

Sea $P(t_1, \Omega_1; t_2, \Omega_2; \dots; t_{n-1}, \Omega_{n-1} | t_n, \Omega_n)$ la probabilidad condicionada.....

Proceso de Markov:

$$P(t_1, \Omega_1; t_2, \Omega_2; \dots; t_{n-1}, \Omega_{n-1} | t_n, \Omega_n) = P(t_{n-1}, \Omega_{n-1} | t_n, \Omega_n) \equiv W(\Omega_{n-1} \rightarrow \Omega_n) = W_{n-1,n}$$

Entonces $P(t_1, \Omega_1; t_2, \Omega_2; t_3, \Omega_3; \dots; t_n, \Omega_n) = P(t_1, \Omega_1) W_{1,2} W_{2,3} W_{3,4} W_{4,5} \dots W_{n-1,n}$

Ecuación de Chapman-Kolmogorov (CK) :

$$P(t_1, \Omega_1 | t_3, \Omega_3) = \sum_{\Omega_2} P(t_1, \Omega_1 | t_2, \Omega_2) P(t_2, \Omega_2 | t_3, \Omega_3)$$

Para procesos continuos CK \rightarrow Ecuación F-P.

Para procesos discretos CK \rightarrow Ecuación Maestra.

$$\frac{dP(\Omega_i, t)}{dt} = \sum_{j \neq i} P(\Omega_j, t) W_{j,i} - \sum_{j \neq i} P(\Omega_i, t) W_{i,j}$$

Para un proceso estacionario $P(\Omega_j)$ es independiente del tiempo. La condición suficiente (fuerte) para que esto ocurra es (balance detallado BD).

$$P(\Omega_j) W_{j,i} - P(\Omega_i) W_{i,j} = 0$$

Conclusión: si un proceso de Markov ($W_{i,j}$) cumple BD la secuencia de configuraciones converge a una probabilidad de equilibrio (estacionaria) $P(\Omega_j)$.

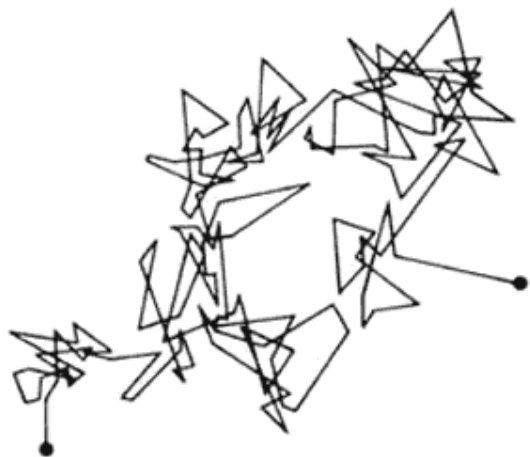
Para el Conjunto Canónico:

$$\frac{W_{i,j}}{W_{j,i}} = \frac{P(\Omega_j)}{P(\Omega_i)} = \exp(-(E(\Omega_j) - E(\Omega_i)) / k_B T)$$

Aplicación: Simulación Montecarlo.

Problema: Dinámica artificial.

Movimiento Browniano:



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.

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

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

i) $\langle \xi(t) \rangle = 0$ y ii) $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t-t')$

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

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

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

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 $\langle \xi(t) \rangle = 0$ y $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t')$.

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) &= -\frac{\partial}{\partial x} [a(x, t)P(x, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [(b(x, t))^2 P(x, t)] = \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad \text{donde } J(x, t) = [a(x, t)P(x, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} [(b(x, t))^2 P(x, t)] \end{aligned}$$

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.

Principio Ergódico: los promedios calculados a lo largo de una trayectoria en el espacio de configuraciones coinciden con los promedios calculados en un determinado formalismo (o conjunto) mecano-estadístico.

$$\langle A \rangle = \int A(\Omega) P(\Omega) d\Omega = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt$$

Podemos recorrer el espacio de configuraciones de distintas formas:

- Mediante una cadena de Markov → **Simulación Monte Carlo**
- Mediante ecuaciones del movimiento (hamiltonianas o no) →
Simulación de Dinámica Molecular
- Mediante ecuaciones del movimiento estocásticas →
Simulación de Dinámica Molecular de Langevin.

MÉTODOS DE SIMULACIÓN



Simulaciones Monte Carlo:

- Método estocástico
- Requiere el conocimiento de las energías.

Dinámica Molecular:

- Método determinista.
- Requiere el conocimiento de las fuerzas.

Dinámica Langevin:

- Método determinista/estocástico.
- Requiere el conocimiento de las fuerzas.

Energías y Fuerzas: $V(r)$, $F(r)$

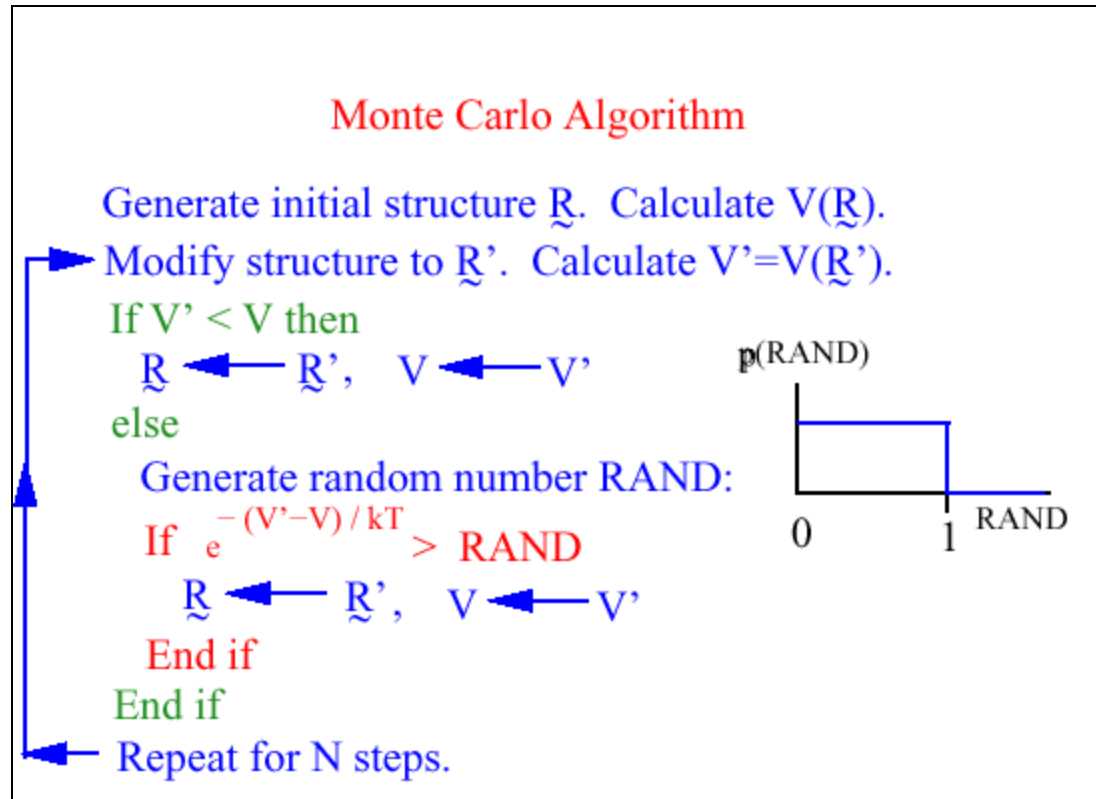
- Potenciales Empíricos.
- Cálculos “ab initio”.

$$F(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$$

Métodos Monte Carlo:

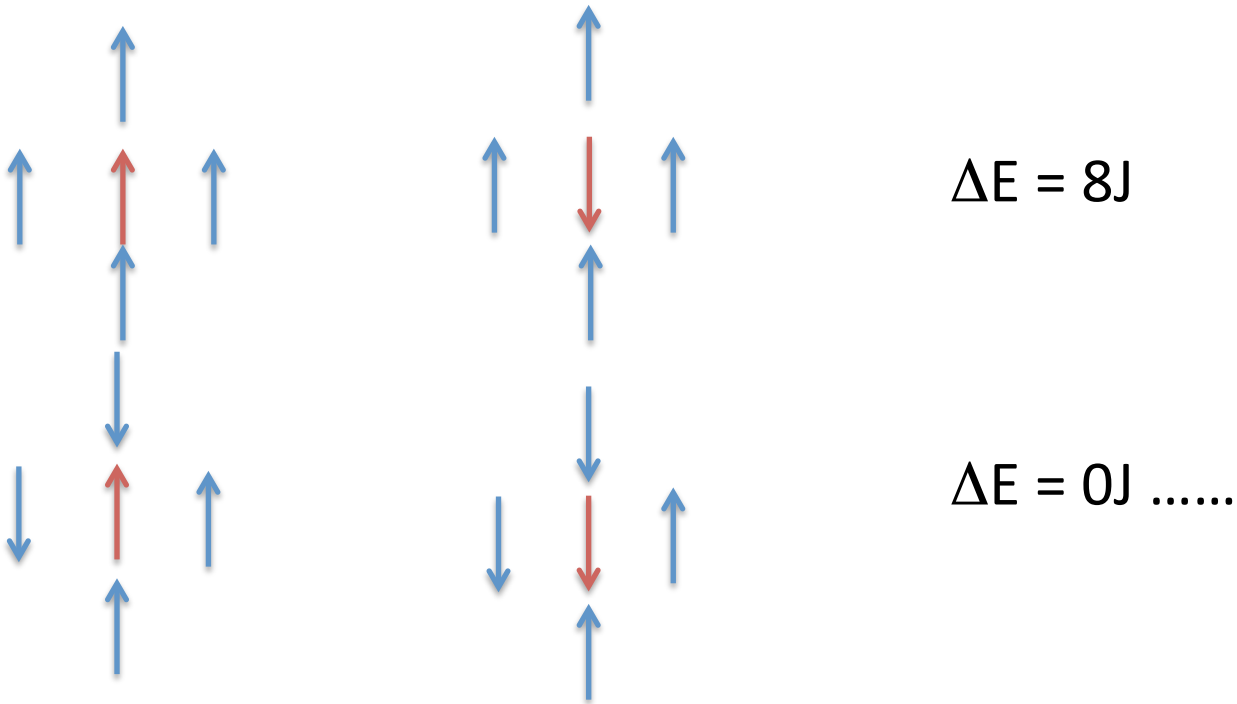
Algoritmo de Metropolis:

Simula el Conjunto Canónico (T, V, N).



Este algoritmo cumple la condición de BD y por tanto nos llevará a la distribución de probabilidad canónica.

Aplicación al modelo de Ising en 2 d



Algoritmos:

- Metropolis $W_{nm} = \min (1, \exp (-\Delta E/kT))$.
- Glauber $W_{nm} = 1 / (1 + \exp(\Delta E/kT))$.
- Heat Bath $W_{nm} = \exp (E(s_i)/kT) / (\exp E(s_i)/kT + \exp (-E(s_i)/kT))$.

Dinámica de Kawasaki. Conservación del parámetro de orden.



Otras dinámicas Monte Carlo (“cluster algorithm”):

- Swendsen – Wang.
- Wolf.
- Parallel Tempering.

Análisis de la simulaciones numérica (cálculo de promedios).

- Magnetization (per spin)

$$m = -\frac{d}{dh} f_N|_{\beta} = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle$$

- Specific heat

$$c = \frac{d}{dT} u|_h = -k_B \beta^2 \frac{d}{d\beta} u|_h = \frac{k_B \beta^2}{N} [\langle H(\mathbf{S})^2 \rangle - \langle H(\mathbf{S}) \rangle^2] \geq 0$$

The specific heat is related to fluctuations in energy and so must be positive.

- Susceptibility

$$\chi = \frac{d}{dh} m|_{\beta} = \frac{\beta}{N} \sum_{i,j} [\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle] = \frac{\beta}{N} \left\langle \left[\sum_i (S_i - \langle S_i \rangle) \right]^2 \right\rangle \geq 0$$

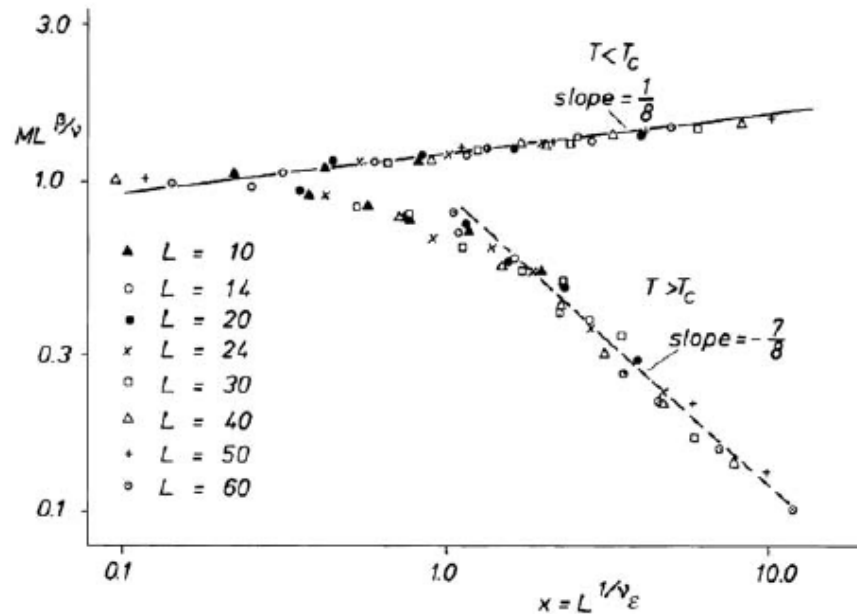
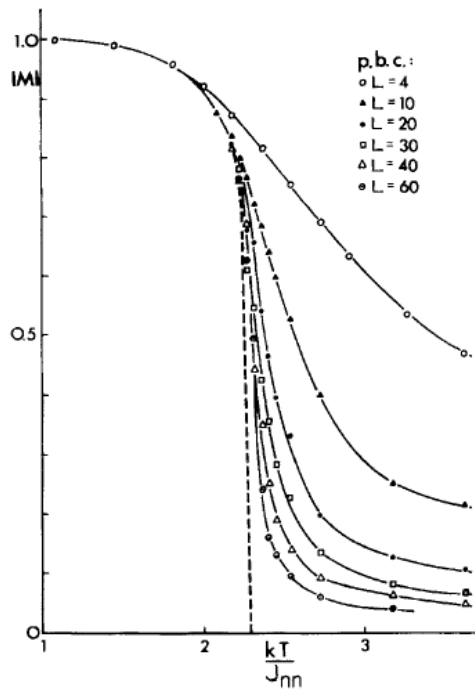
Efecto de tamaño finito (finite size scaling)

$$F(L, T) = L^{-(2-\alpha)/\nu} \mathcal{F}(\varepsilon L^{1/\nu}),$$

$$M = L^{-\beta/\nu} \mathcal{M}^0(\varepsilon L^{1/\nu}),$$

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \chi^0(\varepsilon L^{1/\nu}),$$

$$C = L^{\alpha/\nu} \mathcal{C}^0(\varepsilon L^{1/\nu}),$$



Determinación de la temperatura de transición
(cumulante de Binder):

$$U_4 = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2}.$$

As the system size $L \rightarrow \infty$, $U_4 \rightarrow 0$ for $T > T_c$ and $U_4 \rightarrow 2/3$ for $T < T_c$.

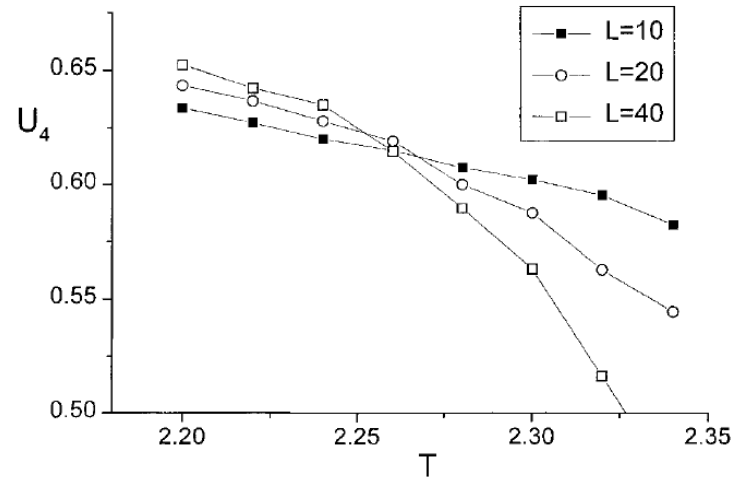


Fig. 4.5 Temperature dependence of the fourth order cumulant for $L \times L$ Ising square lattices with periodic boundary conditions.

Números aleatorios:

- * La mayoría de los compiladores tienen su propio generador de números “pseudo-aleatorios”.
- * El método mas sencillo está basado en el método congruencial.

$$I_{n+1} = [aI_n + c] \pmod{m} \rightarrow rd_n = I_n / m$$

Obtenemos un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo $[0,1)$. La elección de a , c y m depende de la máquina y el ciclo máximo es m .

- * Algoritmo de Box-Muller: nos permite obtener números aleatorios con distribución gaussiana.

$$g_1 = -\sqrt{-2 \ln rd_1} \cos(2\pi rd_2) \quad g_2 = -\sqrt{-2 \ln rd_1} \sin(2\pi rd_2)$$

que tiene las propiedades $\langle g_i \rangle = 0$ y $\langle g_i g_j \rangle = \delta_{i,j}$.

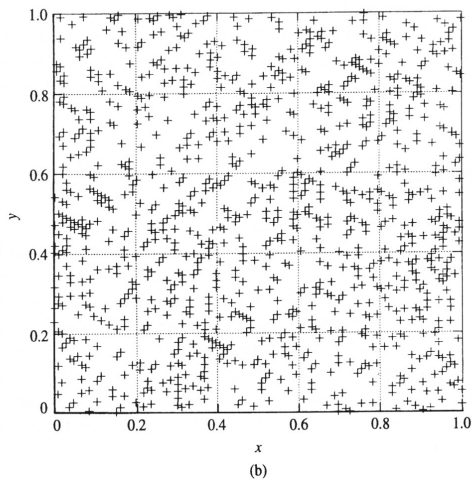
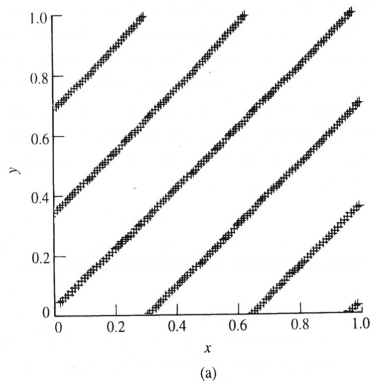


Fig. 8.3: Two 'random' distributions obtained by plotting pairs of values from a linear congruential random generator. The distribution (a) was obtained using $m = 32\,769$, $a = 10\,924$, $b = 11\,830$. The distribution (b) was obtained using $m = 6075$, $a = 106$, $b = 1283$. Data from [Sharp and Bays 1992].

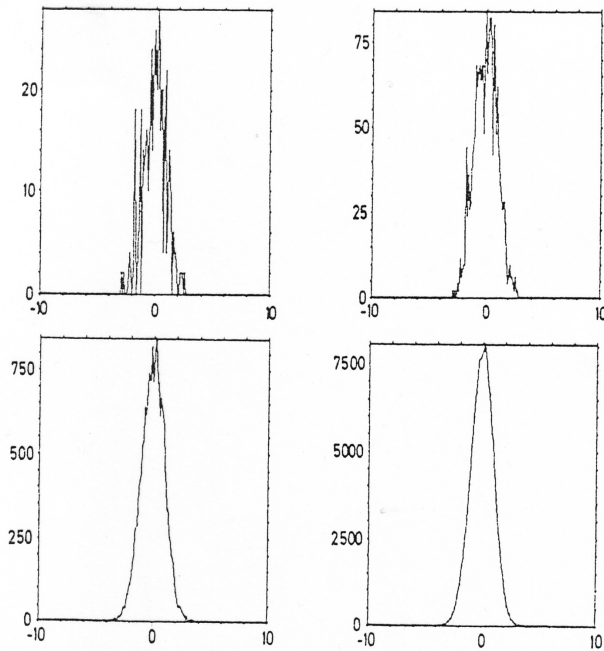


Fig. A1.2. Resulting distributions using the polar method. The figures show the result after 256, 10^3 , 10^4 and 10^5 drawings (from top to bottom).

Dinámica Molecular:

Si conocemos las fuerzas que actúan sobre cada partícula i , $f^i(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Las ecuaciones de Newton nos dan:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}^i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Si el sistema es Hamiltoniano, las ecuaciones del movimiento (asumiendo Energía Cinética $p^2/2m$):

$$\frac{d \vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad \frac{d \vec{p}_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = - \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}$$

La distribución de probabilidad se conserva $dP/dt=0$
(fácilmente deducible de la ecuación de Liouville).

Métodos de Integración: $dx/dt = f(x)$

Se basan en la discretización del tiempo (Δt) y en el desarrollo en serie de potencias:

$$x(t + \Delta t) = x_0 + \Delta t f_0 + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 f_0 f_0' + \\ \frac{1}{6}(\Delta t)^3 (f_0 f_0'^2 + f_0^2 f_0'') + \dots$$

Algoritmos:

Verlet:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(x)}{m} (\Delta t)^2$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Verlet: (con velocidades explícitas).

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{m} (\Delta t)^2$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m} \Delta t$$

Leap-frog: definimos velocidades a tiempos intermedios

$$v(t - \Delta t / 2) \equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t};$$

$$v(t + \Delta t / 2) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}$$

y con ellas $r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t / 2)$

$$v(t + \Delta t / 2) = v(t - \Delta t / 2) + \Delta t f(t) / m$$

Otros algoritmos:

Beeman, Predictor-corrector, Runge-Kutta....

Compromiso entre precisión y cálculo de fuerzas.

Conservación de la energía en sistemas hamiltonianos :

- tiempos cortos vs. tiempos largos
- reversibilidad del tiempo y conservación áreas (algoritmos simplécticos).

La DM hamiltoniana simula el conjunto microcanónico (E,V,N) (E=cte y T fluctúa)

$$T = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \right\rangle \quad C \propto \langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2$$

En MC (T,V,N) $C \propto \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

¿Como simular en DM el Conjunto Canónico?

Reescalado de velocidades:

Se calcula la energía cinética media (y por tanto la temperatura) en cada paso de tiempo y se multiplica las velocidades $v_i \rightarrow v_i (T^*/T)^{1/2}$. T^* es la temperatura a la que queremos llegar y T es la temperatura actual.

Consigue la temperatura correcta pero no da la distribución correcta de velocidades.

Algoritmo de Andersen: (contacto con un termostato)

Las partículas sufren colisiones con probabilidad de Poisson $P_v(t) = v \exp(-vt)$. Entonces la probabilidad de sufrir una colisión en un tiempo Δt es $v\Delta t$. Si una partícula sufre una colisión la nueva velocidad se obtiene de la distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades.

$$P(v) \propto \exp(-mv^2/2)$$

Algoritmo de Nosé-Hoover:

Se simula un sistema ficticio con un grado de libertad más que escala las velocidades s (o los tiempos).

$$H_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s$$

El parámetro g se ajusta para que de los los promedios correspondientes a (T, V, N) . Q es una masa ficticia para la variable s .

Las variables reales son $r' = r$ y $p' = p/s$. Utilizando $H_{\text{Nosé}}$ las ecuaciones para estas variables quedan:

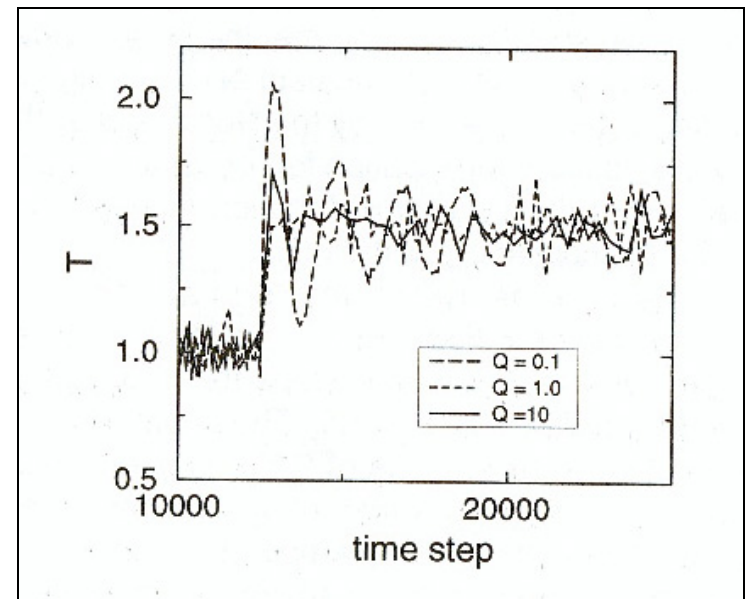
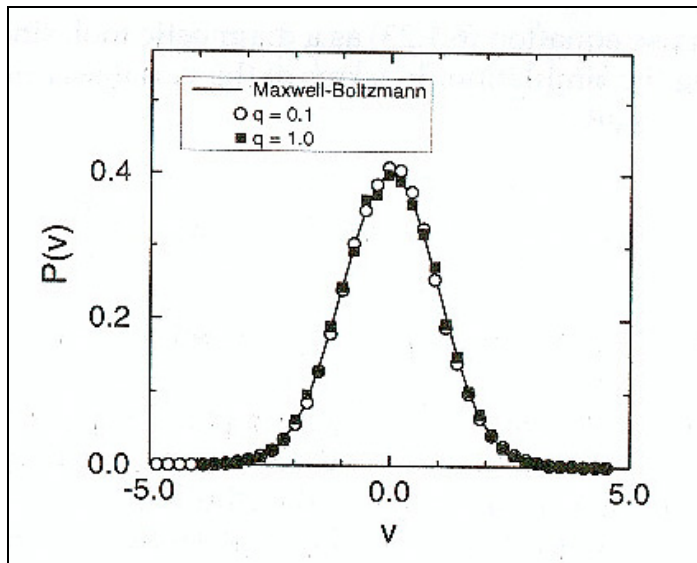
$$\dot{r}'_i = \frac{p'_i}{m_i} \quad \dot{p}'_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \xi p'_i$$

donde es $\xi = s p_s$ un coeficiente de “fricción” y se debe tomar $g=3N$.

$$\dot{\xi} = 1/Q \left(\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - gk_B T \right) \quad \dot{s}/s = \frac{d \ln s}{dt} = \xi$$

Utilizando estas variables se conserva

$$"H_{\text{Nosé}}" = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) + \frac{\xi^2 Q}{2} + gk_B T \ln s$$



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 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_0, \beta, A_1$ y A_2 son los parámetros del algoritmo. Z es un número aleatorio de distribución gaussiana. Una elección posible de parámetros es:

$$A_1 = A_2 = 1/2, \beta = 1, \lambda_0 = 1, \quad y \quad (\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 0) \quad \circ$$
$$(\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 1)$$

Modelos estocásticos.

Si definimos

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

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

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} m v^2$$

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

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

$$\dot{\phi}_i = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_i} + q\xi_i(t) \quad \langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$$

Modelo A o TDGL model.

La ecuación de FP para el modelo A es

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

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

Donde hemos definido una densidad de corriente

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

En condición estacionaria

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

$$J_{i,\text{stat}}(\phi_1, \dots, \phi_N) = 0$$

, y por tanto

$$P_{\text{eq}}(\{\phi_i\}) \propto \exp\left(-\frac{2\Gamma}{q^2} \mathcal{F}(\{\phi_i\})\right)$$

, y de aquí

$$q^2 = 2\Gamma k_B T$$

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

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

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

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

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

Luego las ecuaciones de Langevin quedan:

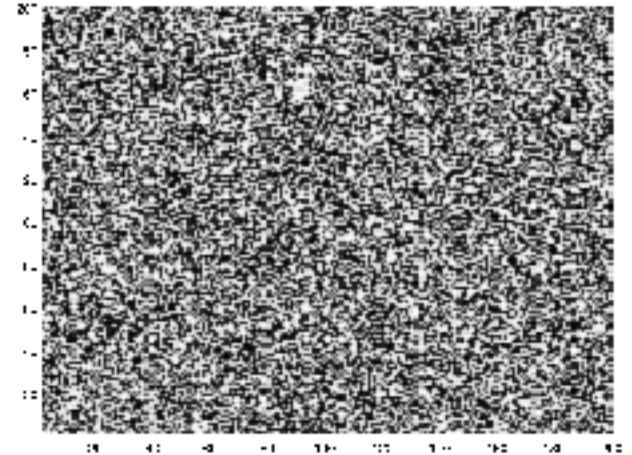
$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \lambda \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \sqrt{2\lambda k_B T} \nabla \cdot \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, t)$$

Y el parámetro de orden se conserva:

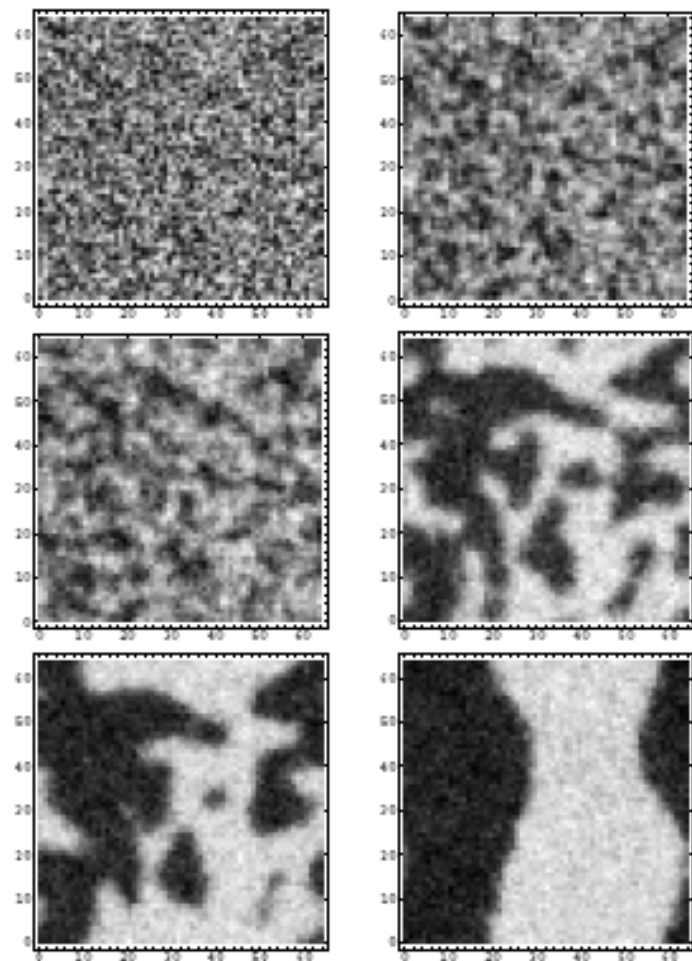
$$\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} = \lambda \int d\mathbf{x} \nabla^2 \left\langle \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right\rangle = 0$$

Ecuación de Cahn-Hilliard.

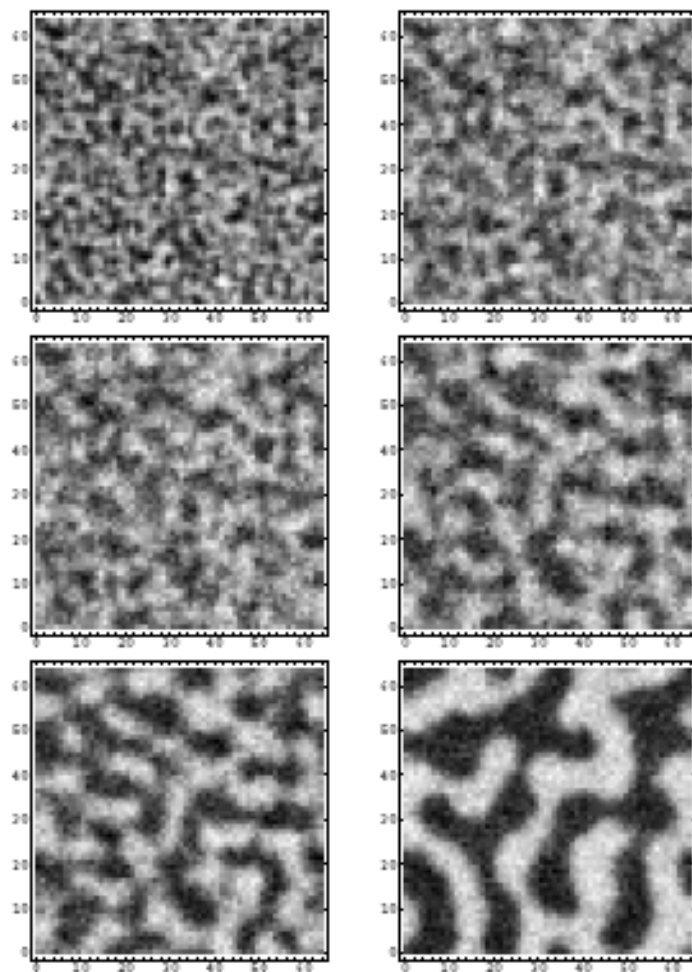
$$F = \int dr \left| \vec{\nabla} \phi \right|^2 + \phi^4 - \phi^2$$



Model A



Model B



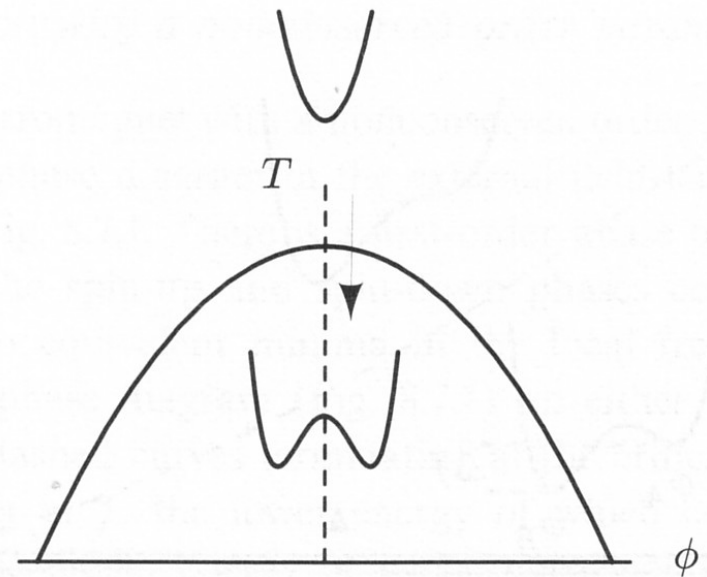
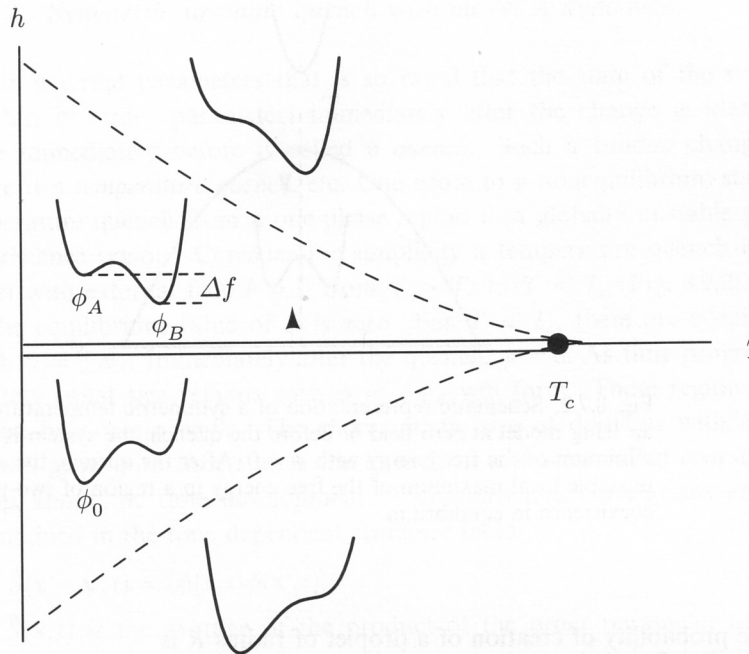
Nucleación y decomposición espinodal (aproximación al eq.):

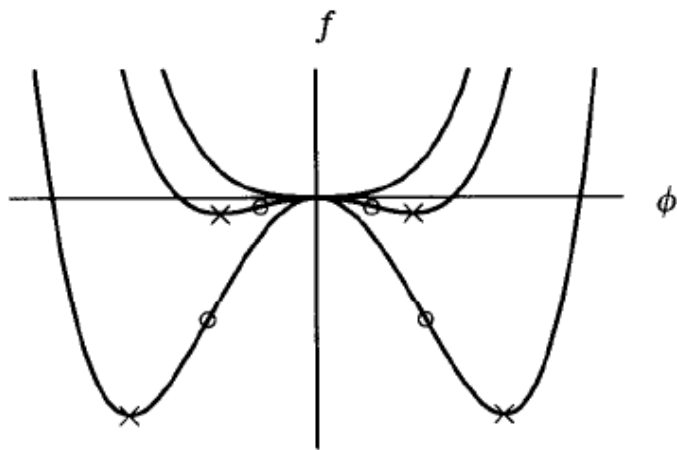
$$\tilde{S}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t) = \langle \phi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}', t) \rangle.$$

$$\tilde{S}(\mathbf{x}, t) = X(|\mathbf{x}|/L(t)),$$

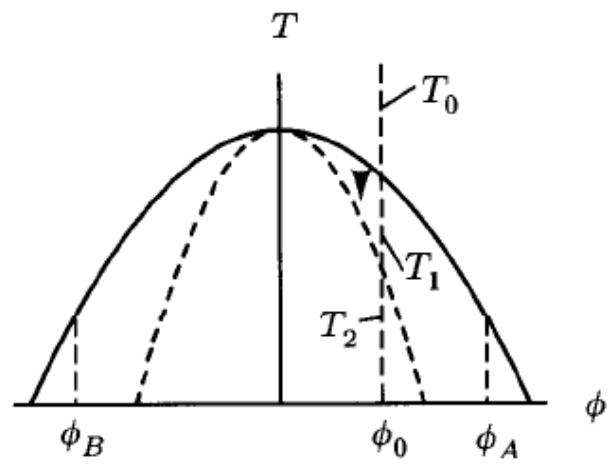
$$L(t) \sim t^\omega.$$

$$\omega = 1/2.$$

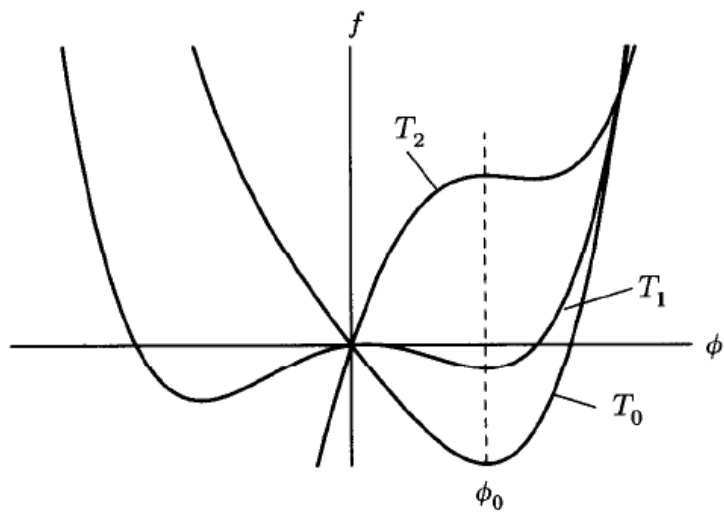




(a)



(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
Relaxational	A	Kinetic Ising anisotropic magnets	n	ϕ	none	none
	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}	$\{\mathbf{m}, \mathbf{m}\}$