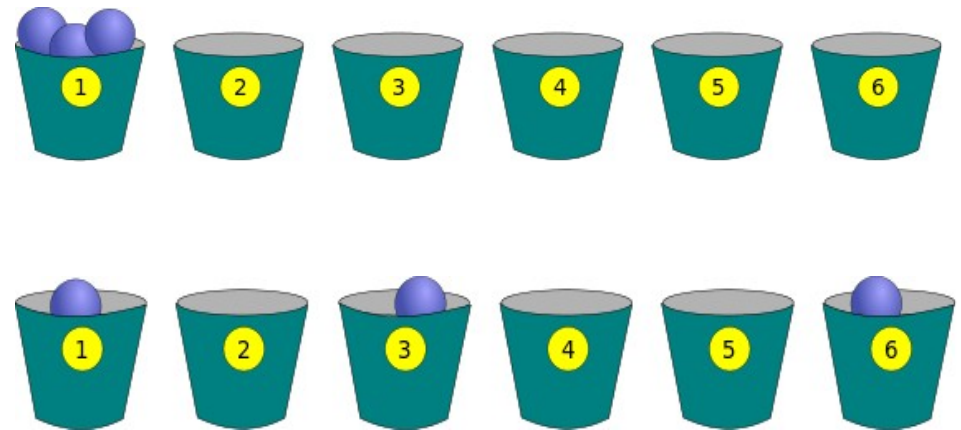
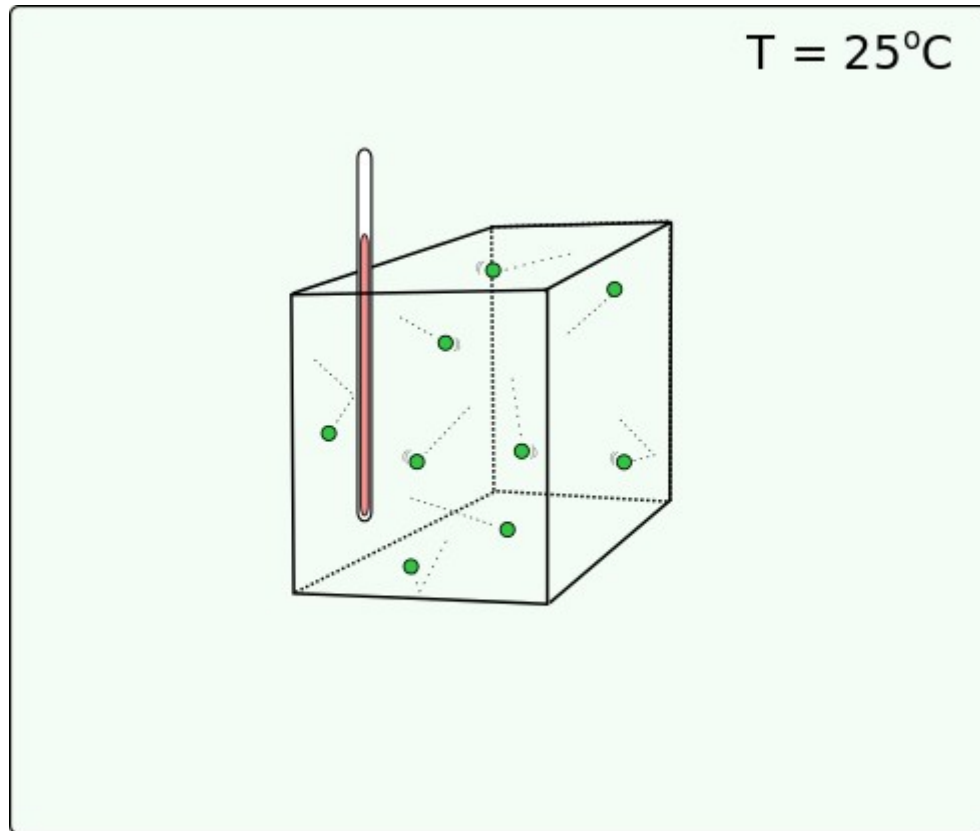
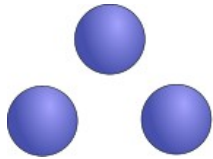


Fundamentos de Mecánica Estadística y Simulaciones





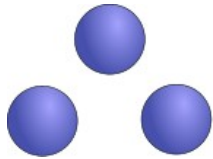
Bola 1 Bola 2 Bola 3

1	1	1
1	1	2
1	1	3
1	2	1
1	2	2
1	2	3
1	3	1
1	3	2
1	3	3
2	1	1
2	1	2
2	1	3
2	2	1
2	2	2
2	2	3
2	3	1
2	3	2
2	3	3
3	1	1
3	1	2
3	1	3
3	2	1
3	2	2
3	2	3
3	3	1
3	3	2
3	3	3

$3 \times 3 \times 3 = 27$ resultados posibles

- Todos son igualmente probables.

$$P = \left(\frac{1}{3}\right)^3$$



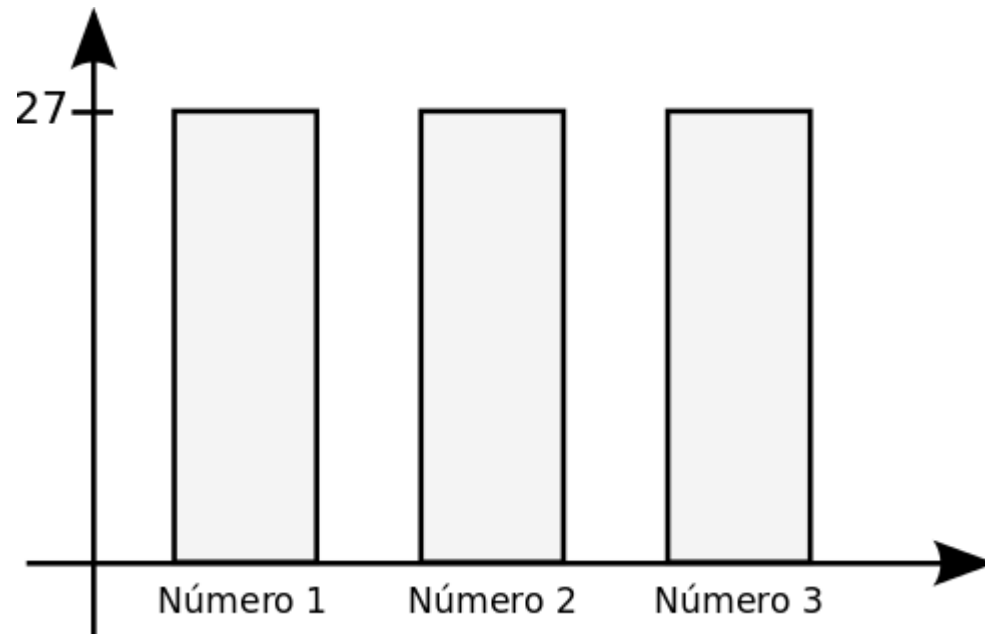
Entre los resultados posibles:

El número "1" aparece: 27 veces

El número "2" aparece: 27 veces

El número "3" aparece: 27 veces

Bola 1	Bola 2	Bola 3
1	1	1
1	1	2
1	1	3
1	2	1
1	2	2
1	2	3
1	3	1
1	3	2
1	3	3
2	1	1
2	1	2
2	1	3
2	2	1
2	2	2
2	2	3
2	3	1
2	3	2
2	3	3
3	1	1
3	1	2
3	1	3
3	2	1
3	2	2
3	2	3
3	3	1
3	3	2
3	3	3



La probabilidad de encontrar una bola en particular en el balde 1 es de un tercio (~33%)

Sorteo con restricciones

Nuevas reglas: A cada balde corresponde una “energía”.



“Energía del balde 1” = 1

“Energía del balde 2” = 2

“Energía del balde 3” = 3

Solo son admisibles sorteos en que la energía total es 5

Hay, ahora, 6 resultados admisibles.

Bola 1	Bola 2	Bola 3
1	1	1
1	1	2
1	1	3
1	2	1
1	2	2
1	2	3
1	3	1
1	3	2
1	3	3
2	1	1
2	1	2
2	1	3
2	2	1
2	2	2
2	2	3
2	3	1
2	3	2
2	3	3
3	1	1
3	1	2
3	1	3
3	2	1
3	2	2
3	2	3
3	3	1
3	3	2
3	3	3

Sorteo con restricciones



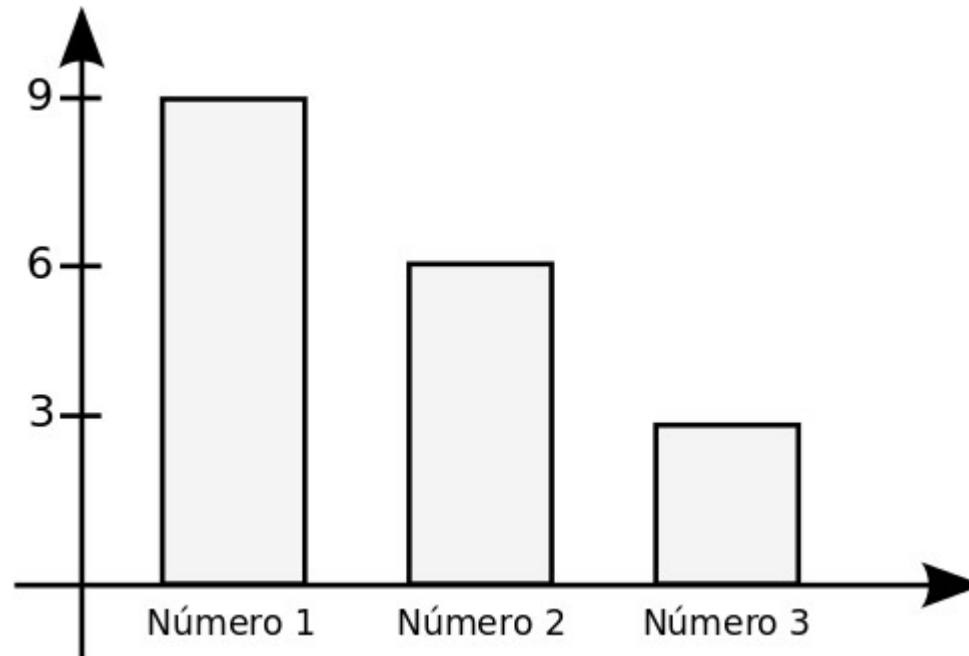
Bola 1	Bola 2	Bola 3
1	1	1
1	1	2
1	1	3
1	2	1
1	2	2
1	2	3
1	3	1
1	3	2
1	3	3
2	1	1
2	1	2
2	1	3
2	2	1
2	2	2
2	2	3
2	3	1
2	3	2
2	3	3
3	1	1
3	1	2
3	1	3
3	2	1
3	2	2
3	2	3
3	3	1
3	3	2
3	3	3

Entre los resultados admisibles:

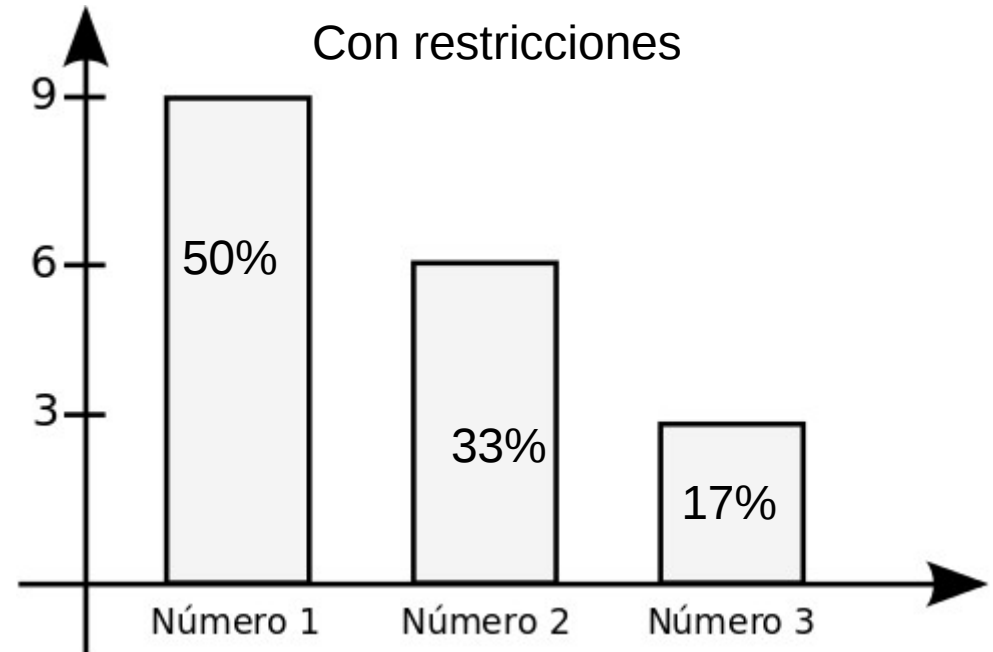
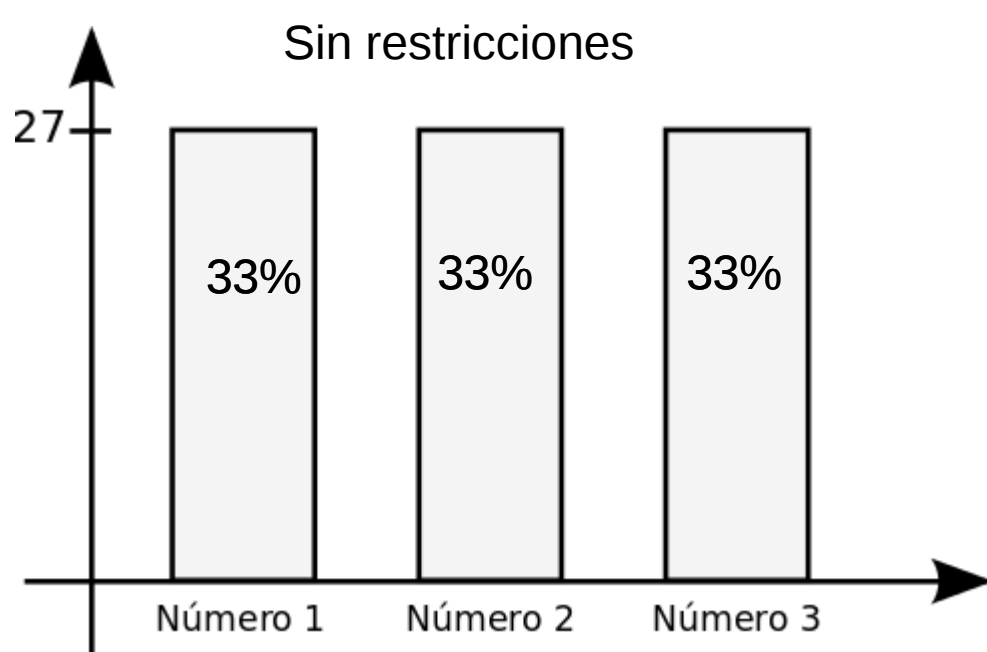
El número “1” aparece: 9 veces

El número “2” aparece: 6 veces

El número “3” aparece: 3 veces



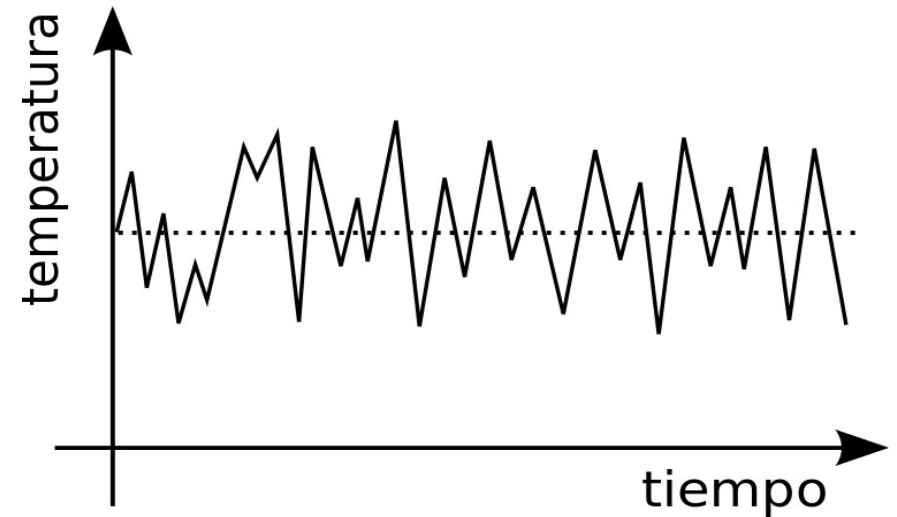
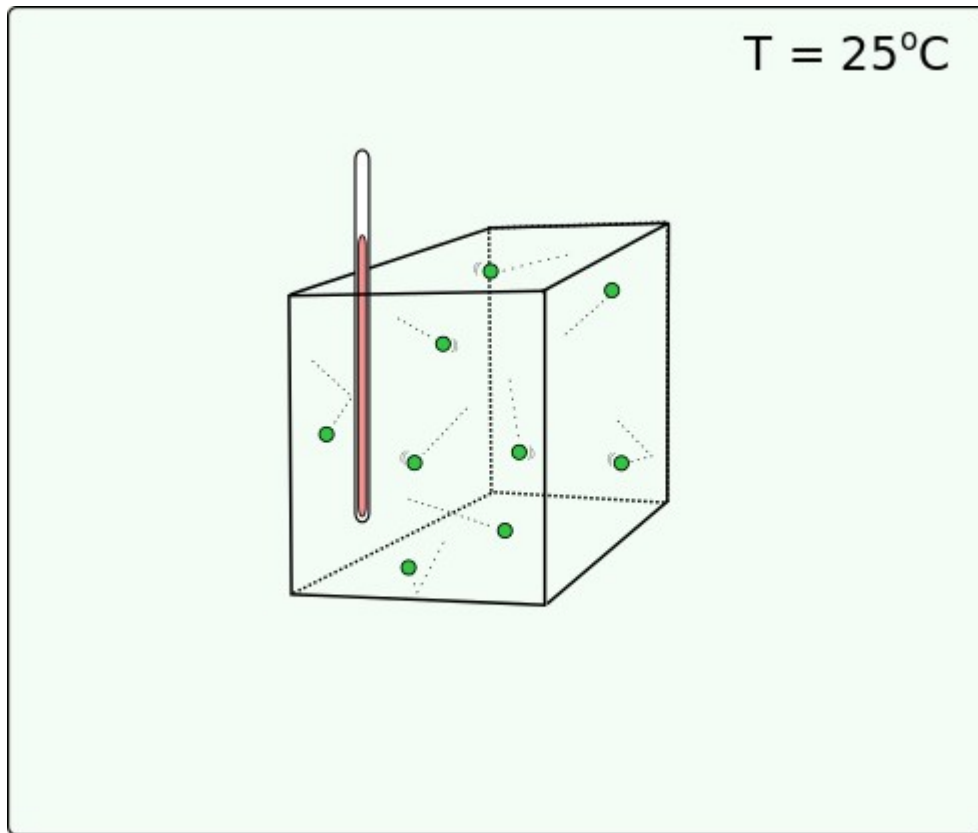
La probabilidad de que una bola esté
en el balde 1 es $9/18 = 50\%$



Conclusión:

Si se pone como **restricción en el sorteo** una condición sobre la suma de una propiedad de posibles resultados, **los resultados con mayores valores de esa propiedad se hacen relativamente menos probables.**

Gas (ideal) en un recipiente cerrado, con paredes conductoras de calor



Fluctuaciones en la Temperatura =
Fluctuaciones en la Energía (cinética)

$$\frac{1}{2} \langle mv^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

En cada instante del tiempo, las moléculas del gas tienen **un conjunto distinto de posiciones y velocidades**: microestados

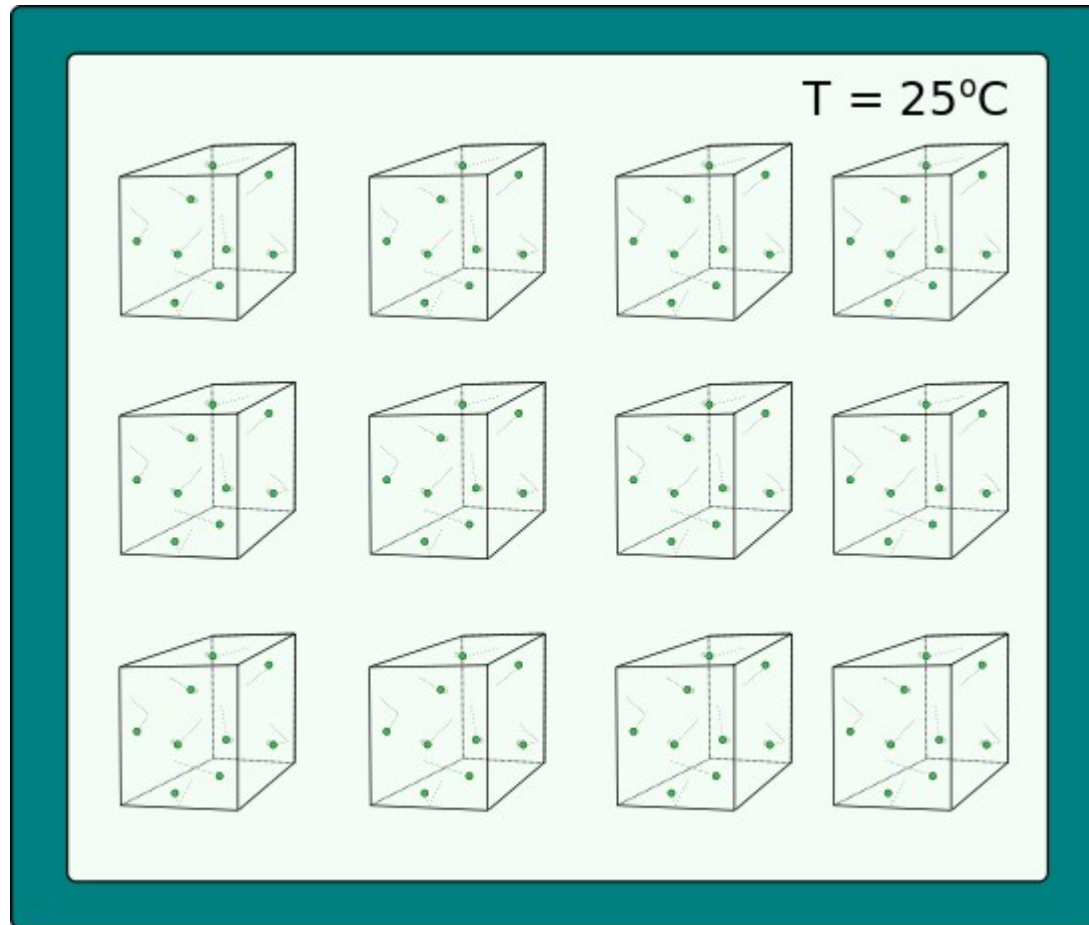
A cada microestado corresponde una energía

PREGUNTA: Con que probabilidad se encuentra cada microestado?

(en particular, esto respondería cual es la distribución de temperaturas)

Estrategia:

Construcción de un *ENSEMBLE* (conjunto) de sistemas, que forman como un todo un sistema aislado



La energía TOTAL es constante.

Los sistemas intercambian calor.

HIPOTESIS:

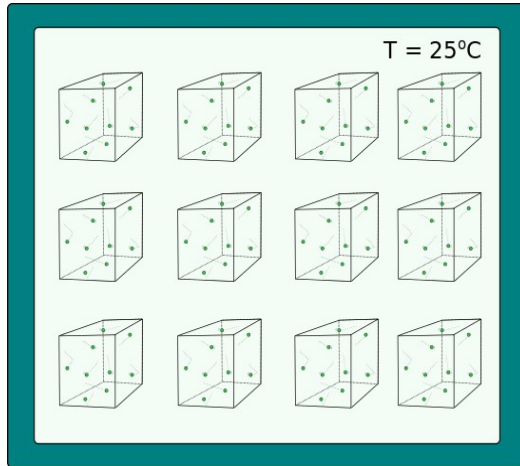
Los sistemas se distribuyen en los microestados posibles (posiciones y velocidades) **ALEATORIAMENTE**

...pero...

LA ENERGÍA TOTAL ES CONSTANTE

Estrategia:

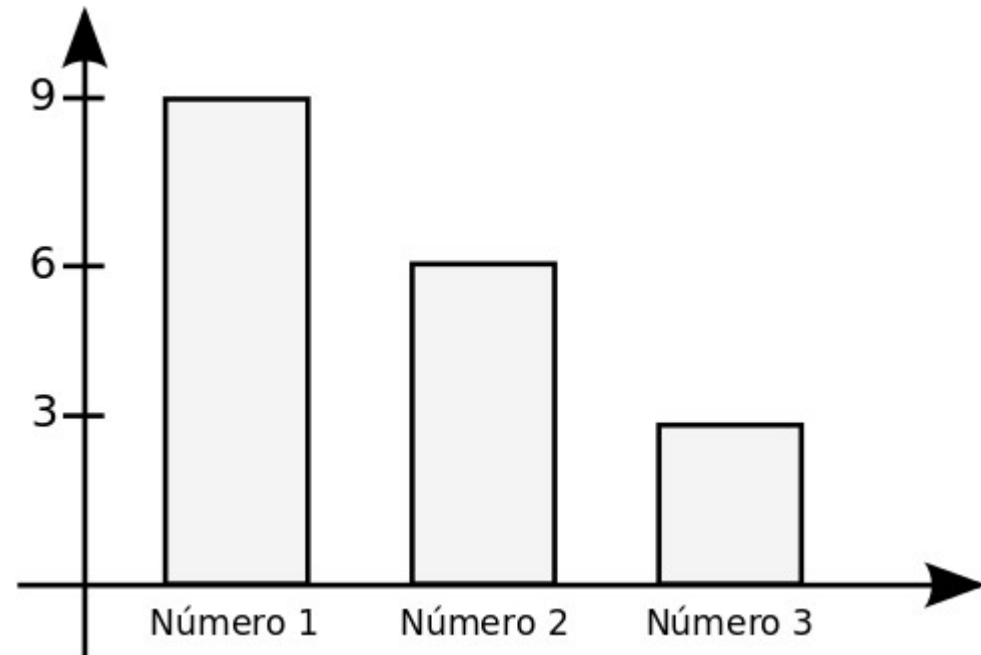
Construcción de un *ENSEMBLE* (conjunto) de sistemas, que forman como un todo un sistema aislado



Sorteo aleatorio de sistemas en sus posibles microestados, donde cada microestado tiene una energía distinta, y hay una restricción sobre la energía total:

Sistemas: 

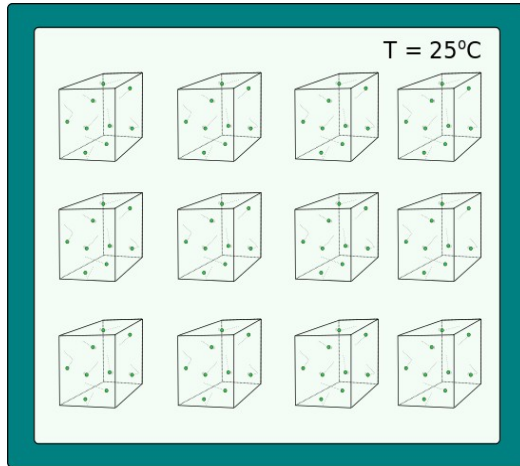
Microestados: 



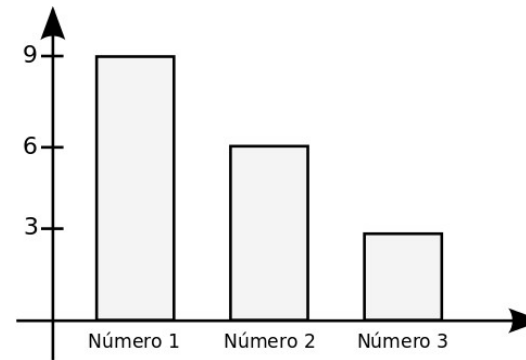
RESULTADO: Microestados con energías menores son mas probables que microestados con energías mayores.

Estrategia:

Construcción de un *ENSEMBLE* (conjunto) de sistemas, que forman como un todo un sistema aislado



RESULTADO: Microestados con energías menores son mas probables que microestados con energías mayores.



Resultado analítico:
(muchos sistemas,
muchos microestados)

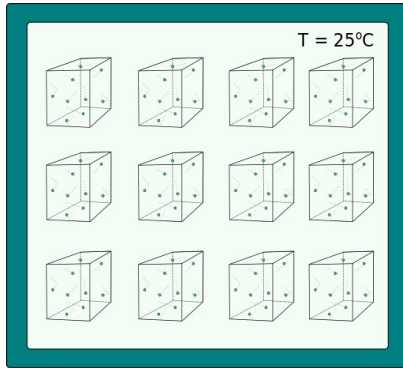
$$P(\text{microestado}) \propto e^{-E/kT}$$

$$P(\text{microestado}) = \frac{e^{-E/kT}}{\sum_{\text{microestados}} e^{-E/kT}}$$

Donde E es la energía del microestado.

Estrategia:

Construcción de un *ENSEMBLE* (conjunto) de sistemas, que forman como un todo un sistema aislado



$$P(\text{microestado}) \propto e^{-E/kT}$$

$$P(\text{microestado}) = \frac{e^{-E/kT}}{\sum e^{-E/kT}}$$

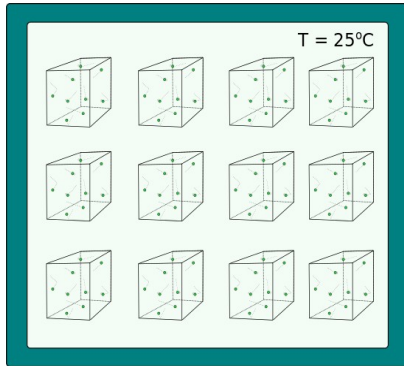
Energía media del *ensemble*: $M = \frac{5 + 5 + 7}{3} = \frac{2}{3} \times 5 + \frac{1}{3} \times 7 = P(5) \times 5 + P(7) \times 7$

$$M = \sum_{i=1}^N P(i)A(i)$$

$$\langle E \rangle = \sum_{\text{microestados}} P_i E_i$$

$$\langle E \rangle = \sum \left(\frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \right) E_i$$

Energía media:



$$P(\text{microestado}) = \frac{e^{-E/kT}}{\sum e^{-E/kT}}$$

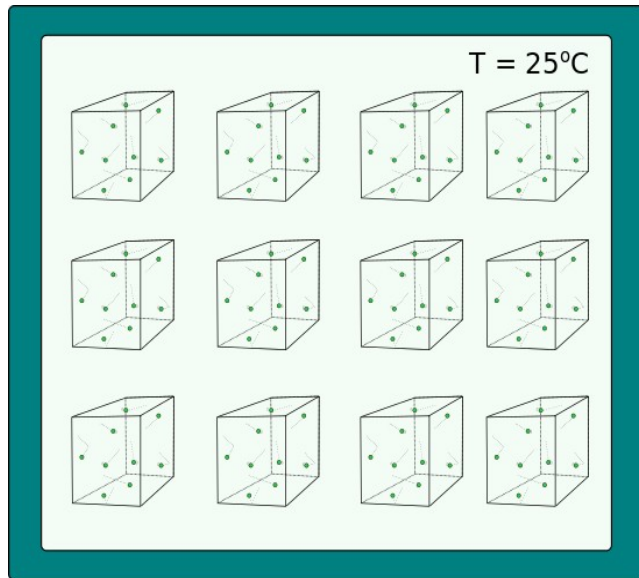
$$\langle E \rangle = \sum \left(\frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \right) E_i$$

$$\frac{\partial}{\partial(1/kT)} \ln \sum e^{-E_i/kT} = \frac{1}{\sum e^{-E_i/kT}} \sum e^{-E_i/kT} (-E_i) = -\langle E \rangle$$

$$Q = \sum e^{-E_i/kT}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial(1/kT)}$$

Propiedades termodinámicas:



$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Q}{\partial (1/kT)}$$

Postulado: La energía media del *ensemble* es la energía interna termodinámica.

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/kT)} \right)_{N,V}$$

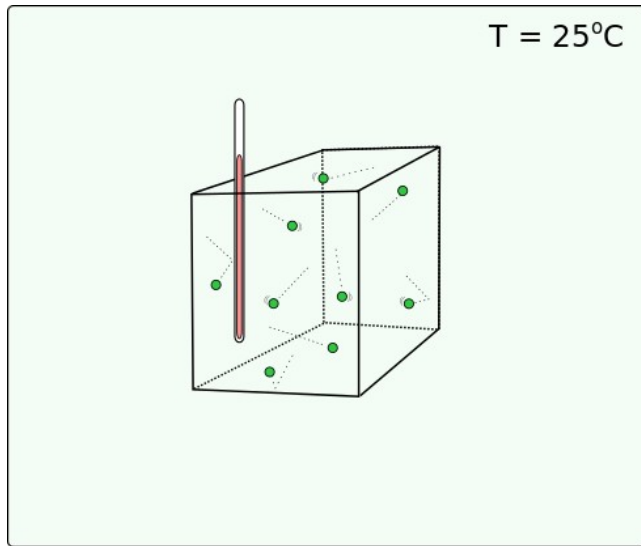
... otras asociaciones adecuadas ...

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad A = -kT \ln Q$$

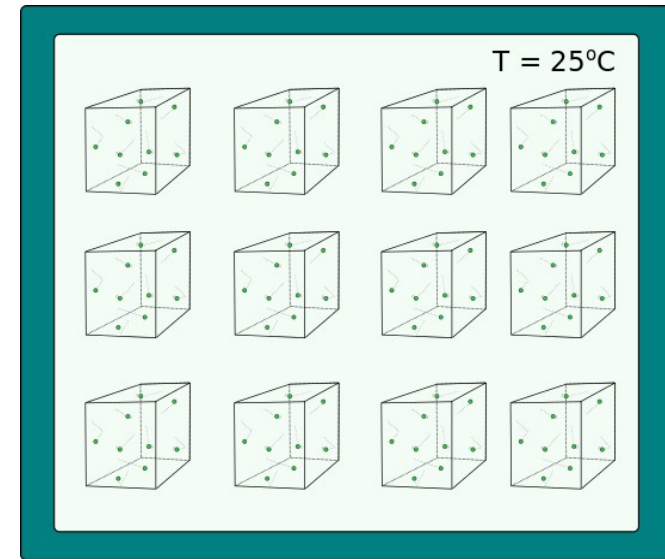
Cantidad fundamental:

$$Q = \sum e^{-E_i/kT} \quad \text{“Función de partición”}$$

Termodinámica estadística vs. realidad



vs.

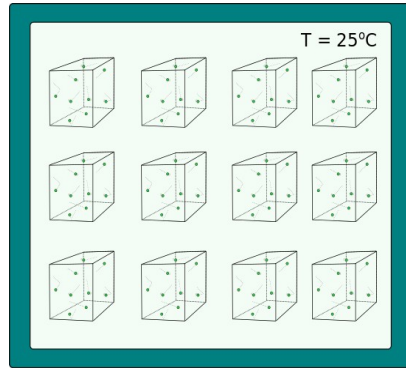


Las propiedades medias NO resultan de ningún sorteo aleatorio, pero de las propiedades mecánicas del sistema.

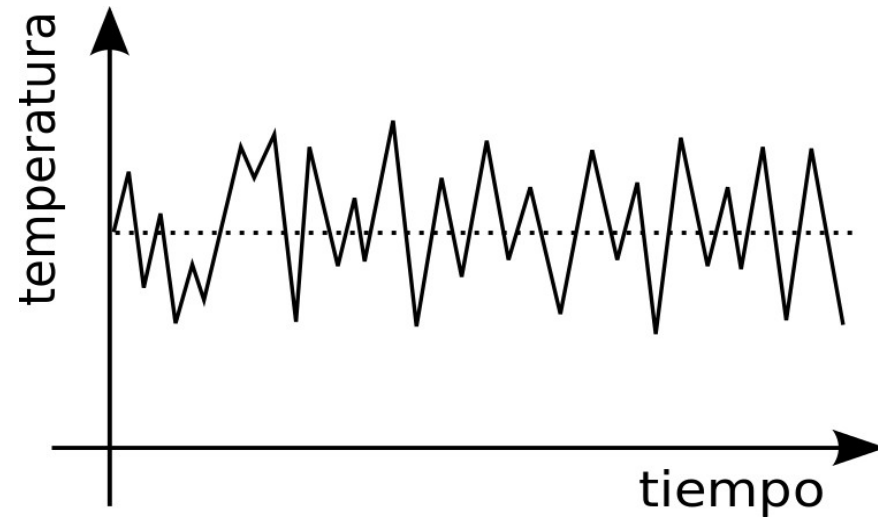
Hipótesis: Las propiedades calculadas como medias de los sorteos en el *ensemble* corresponden a las propiedades termodinámicas

ESTA HIPÓTESIS SE VERIFICA EXPERIMENTALMENTE

Termodinámica estadística vs. realidad



Tiempo?



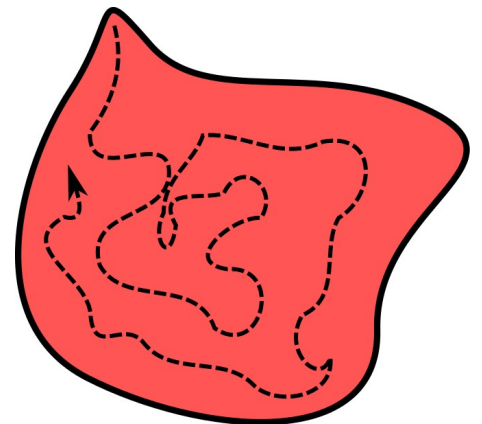
Hay que hacer alguna suposición sobre la manera como el sistema evoluciona en el tiempo...

Hipótesis ergódica

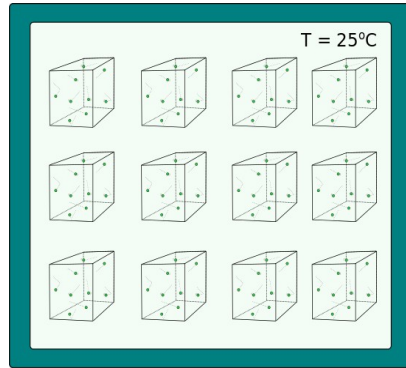
Dada una propiedad A , el sistema pasa un tiempo en microestados con valor $A = A'$ proporcional al número de microestados donde $A = A'$

o

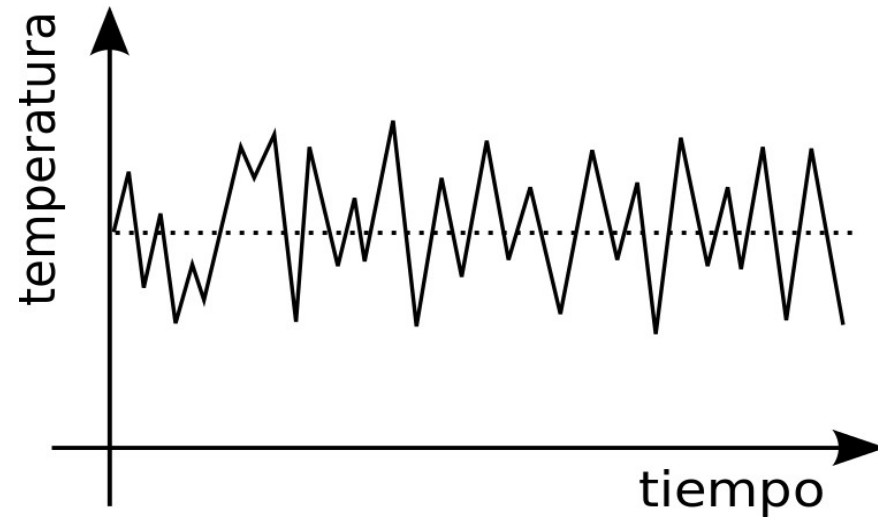
El sistema pasa por todos los microestados antes de volver al microestado inicial
(implica que todos los microestados son igualmente probables)



Termodinámica estadística vs. realidad



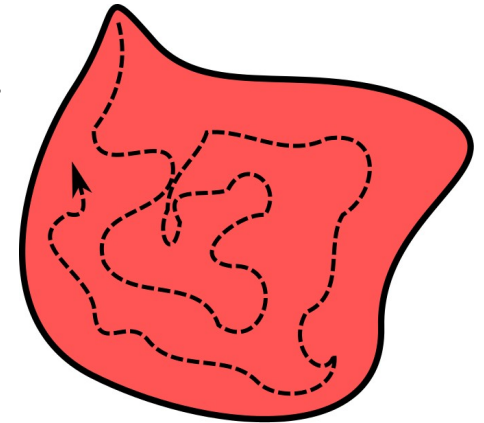
Tiempo?



Hipótesis ergódica

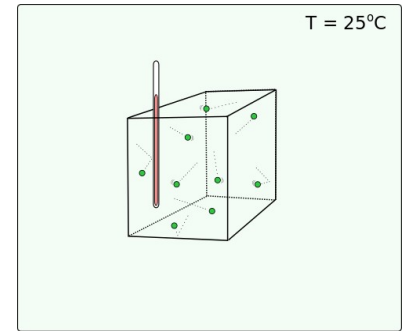
Las medias de propiedades calculadas sobre el *ensemble* corresponden a las media calculadas sobre el *tiempo* si la trayectoria es suficientemente larga.

- Observación (simulación) en el tiempo permite el estudio de propiedades usando la mecánica estadística
- Esta hipótesis puede ser puesta a prueba haciendo solamente simulaciones (*ensembles* vs. *dinámica*).

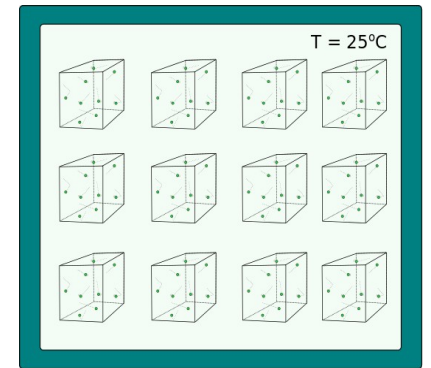


Resumen

Pregunta: Como calcular propiedades de sistemas macroscópicos a partir de sus propiedades microscópicas?



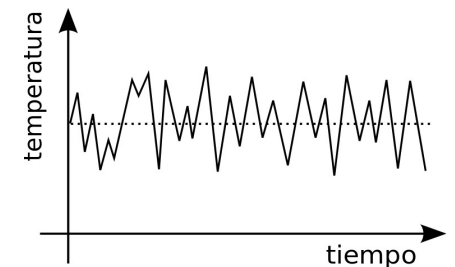
Estrategia: Construir conjuntos (*ensembles*) de sistemas equivalentes, y suponer que los sistemas se distribuyen *aleatoriamente* entre sus posibles estados microscópicos, satisfaciendo condiciones necesarias del conjunto.



Hipótesis: Las propiedades calculadas a partir del resultado de este sorteo corresponden a propiedades termodinámicas.

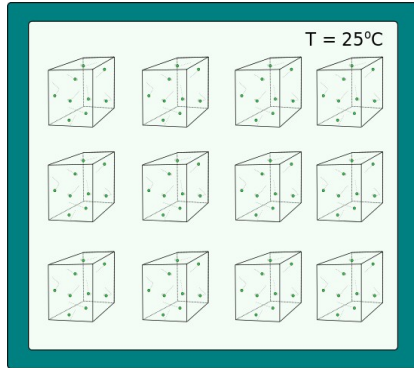
$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/kT)} \right)_{N,V}$$

Hipótesis: Las medias calculadas a partir del sorteo corresponden a medias temporales: dinámica



Tipos de **ENSEMBLES**

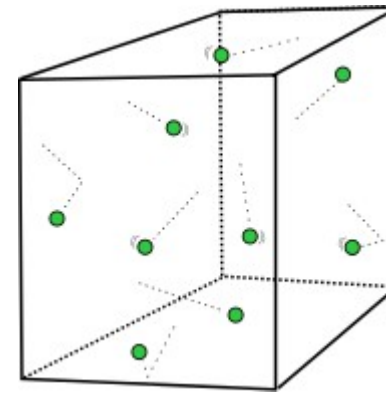
Los sistemas deben satisfacer las propiedades termodinámicas de interés



Ensemble NVT : “Canónico”

$$Q = \sum e^{-E_i/kT}$$

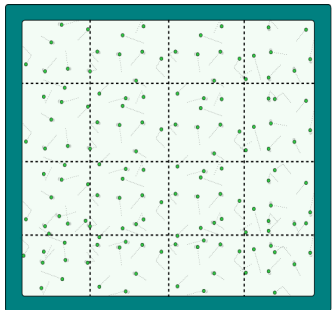
$$A = -kT \ln Q$$



*Ensemble NVE
“Microcanónico”*

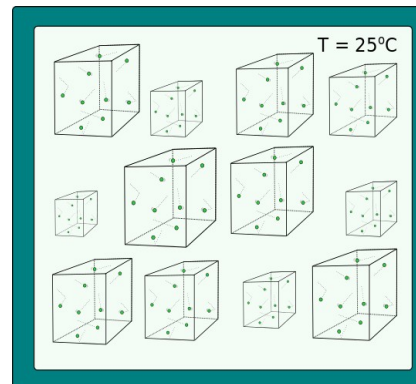
Energía constante.

T variable
p variable



Ensemble μVT: “Grande canónico”

$$\mathcal{Z} = \sum_{\text{microestados}} e^{(\mu N - E)/kt}$$

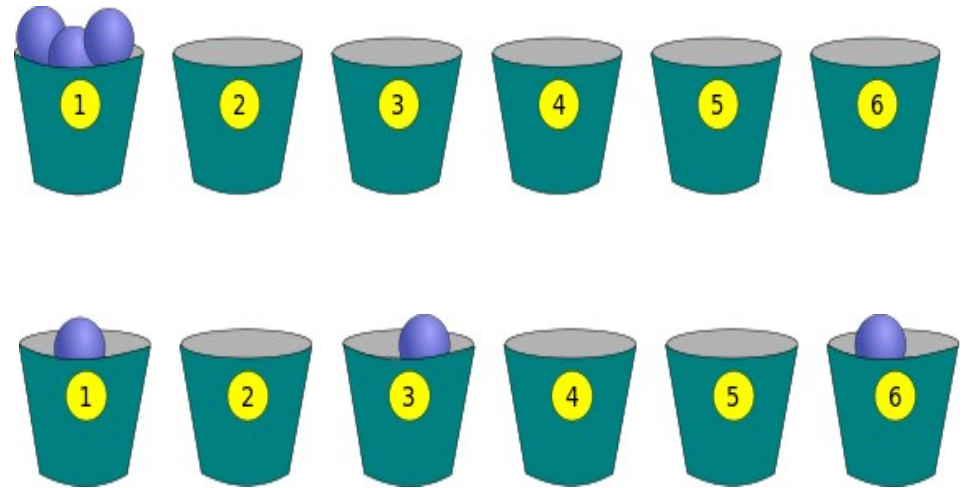
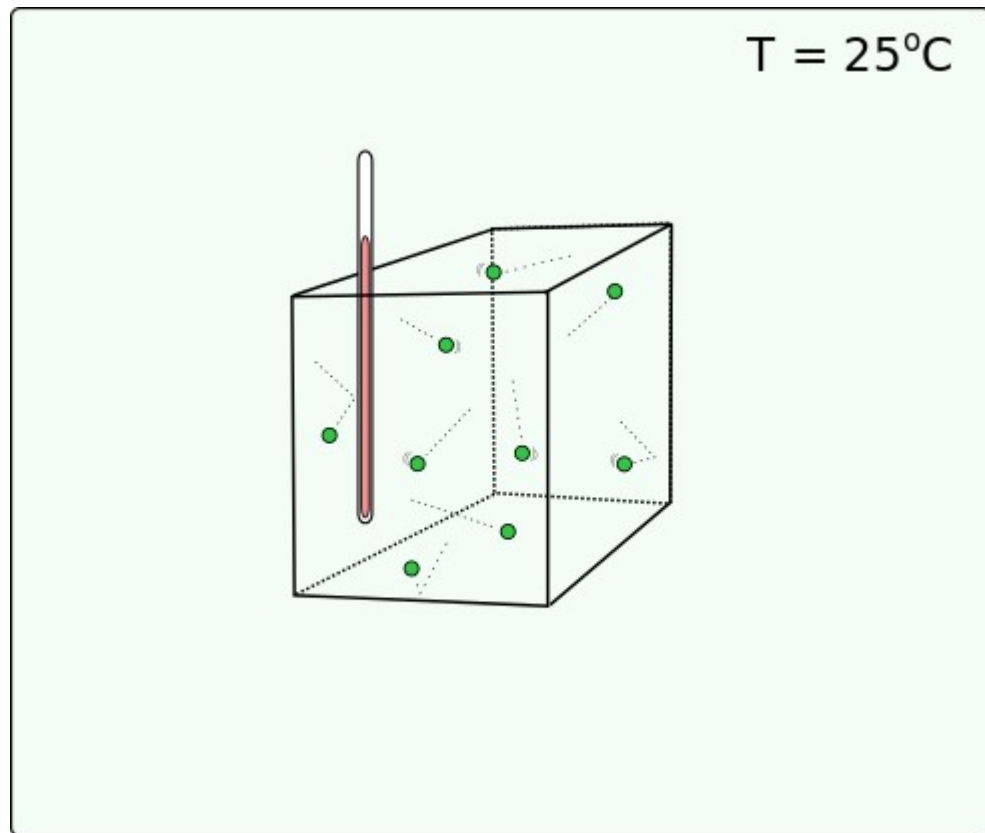


*Ensemble NpT
“Isotérmico-isobárico”*

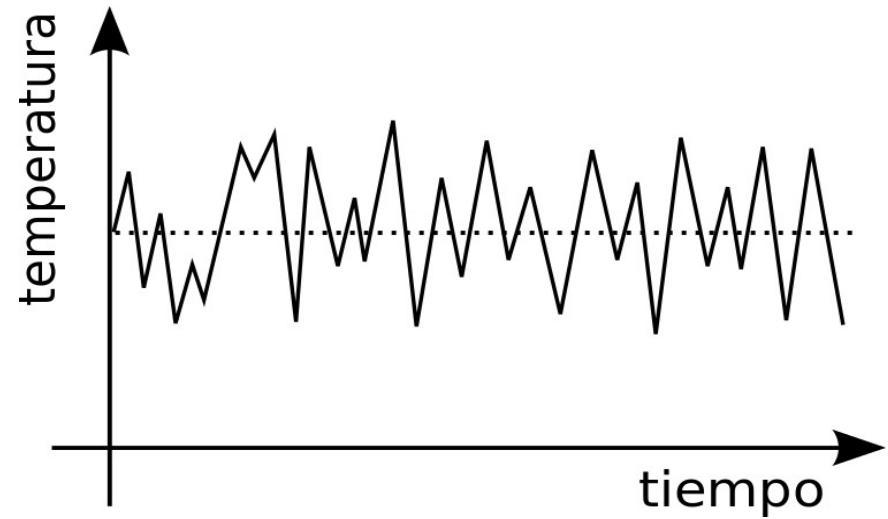
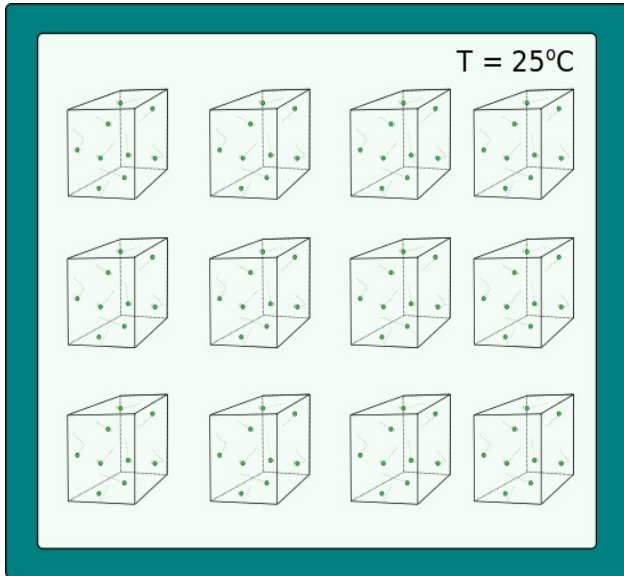
$$\Delta = \sum_{\text{microestados}} e^{-(pV + E)/kt}$$

$$G = -kT \ln \Delta$$

Simulaciones



SIMULACIONES



Propiedades termodinámicas

Medias sobre conjuntos

Medias temporales

ergodicidad

Muestreo aleatorio de microestados
(configuraciones)

Muestreo de configuraciones
a lo largo del tiempo

SIMULACIONES

Propiedades termodinámicas

Medias sobre conjuntos

ergodicidad

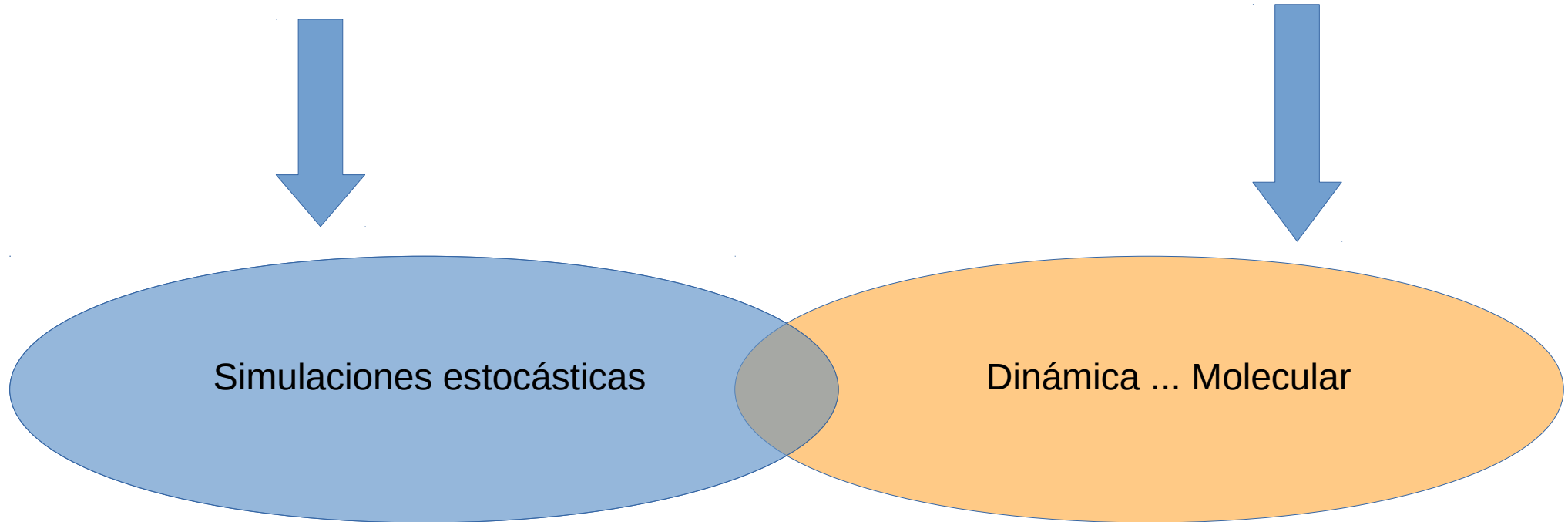
Medias temporales

Muestreo aleatorio de microestados
(configuraciones)

Muestreo de configuraciones
a lo largo del tiempo

Simulaciones estocásticas

Dinámica ... Molecular



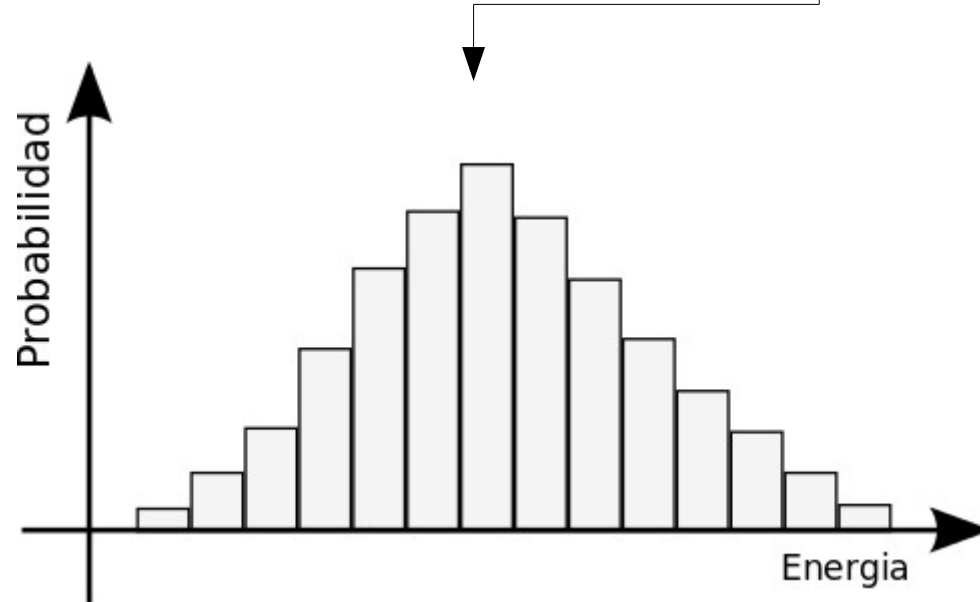
SIMULACIONES DE MONTE-CARLO (ESTOCÁSTICAS)



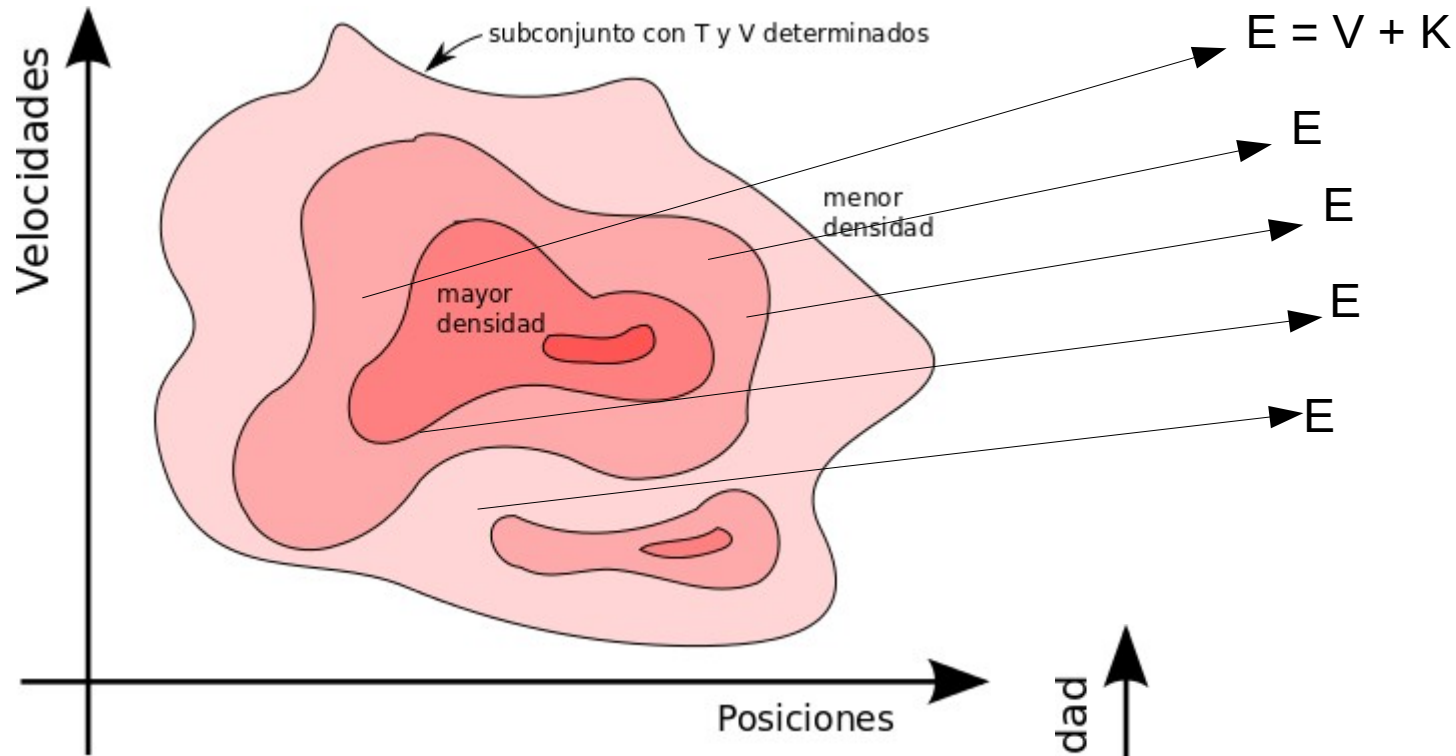
Ejemplo: Líquido contenido en recipiente
con volumen y temperatura constantes.

Objetivo: Calcular el valor de una propiedad cualquiera.
(por ejemplo: la energía interna)

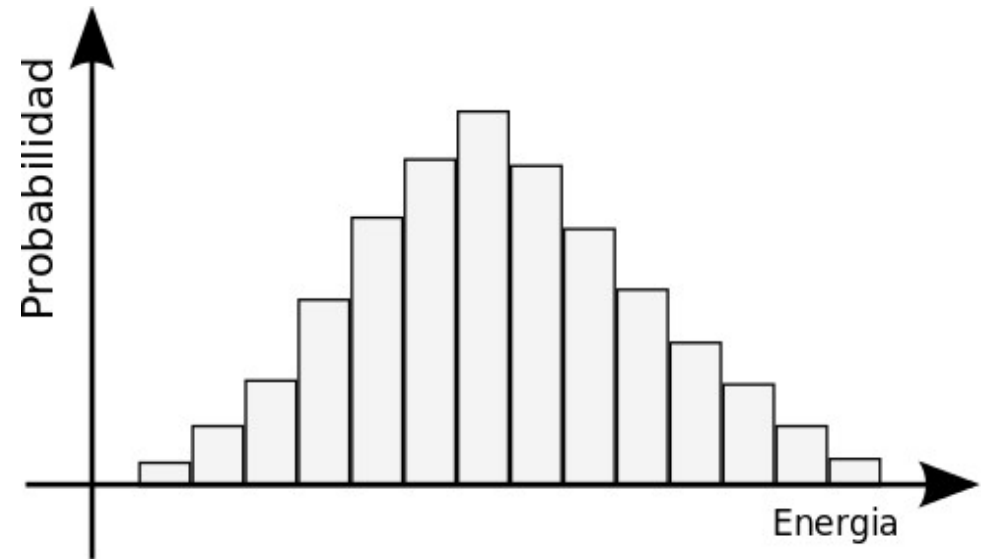
$$U = \langle E \rangle = \sum_{\text{microestados}} P_i E_i = \sum_{\text{energias}} P(E) E$$



SIMULACIONES DE MONTE-CARLO (ESTOCÁSTICAS)



Como hacer un sorteo de sobre los microestados que respete la probabilidad relativa de cada región?



Para T definido, $K = \text{constante}$: $P_i \propto e^{-E_i/kT} = e^{-K/kT} e^{-V_i/kT} \propto e^{-V_i/kT}$

SIMULACIONES DE MONTE-CARLO (ESTOCÁSTICAS)

Como hacer un sorteo de sobre los microestados que respete la probabilidad relativa de cada región?

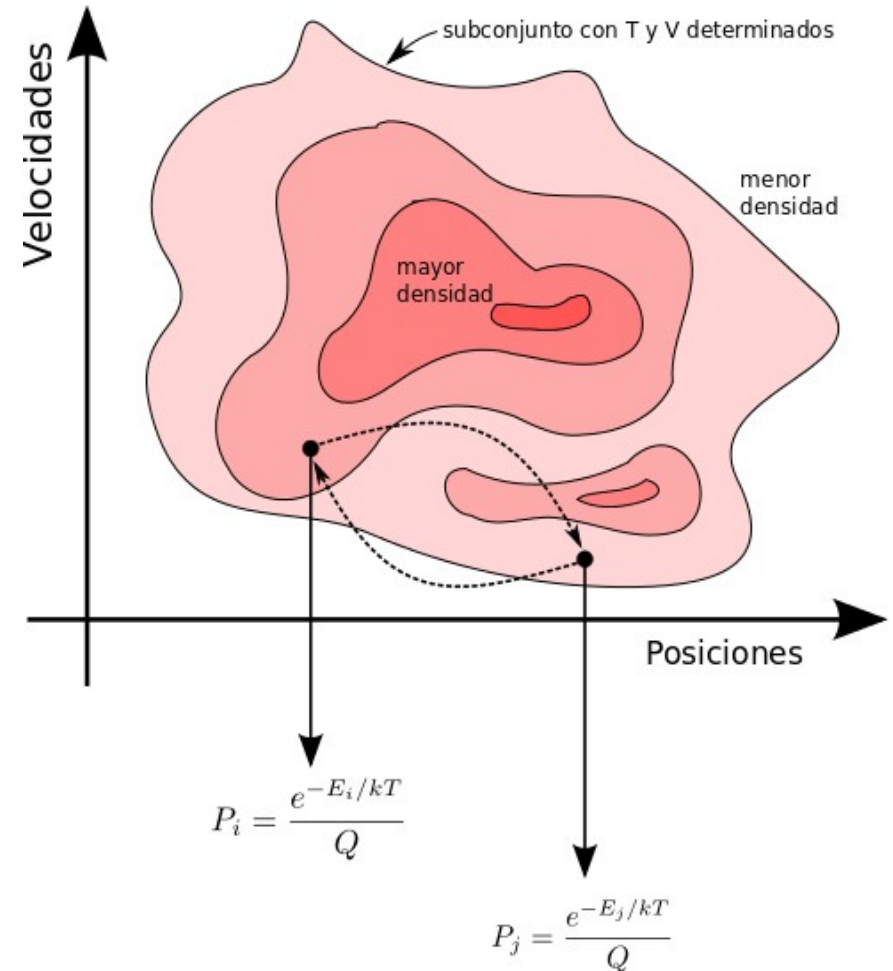
$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_{B \rightarrow A}}{k_{A \rightarrow B}}$$

$$[A]k_{A \rightarrow B} = [B]k_{B \rightarrow A}$$

$$P_i P(i \rightarrow j) = P_j P(j \rightarrow i)$$

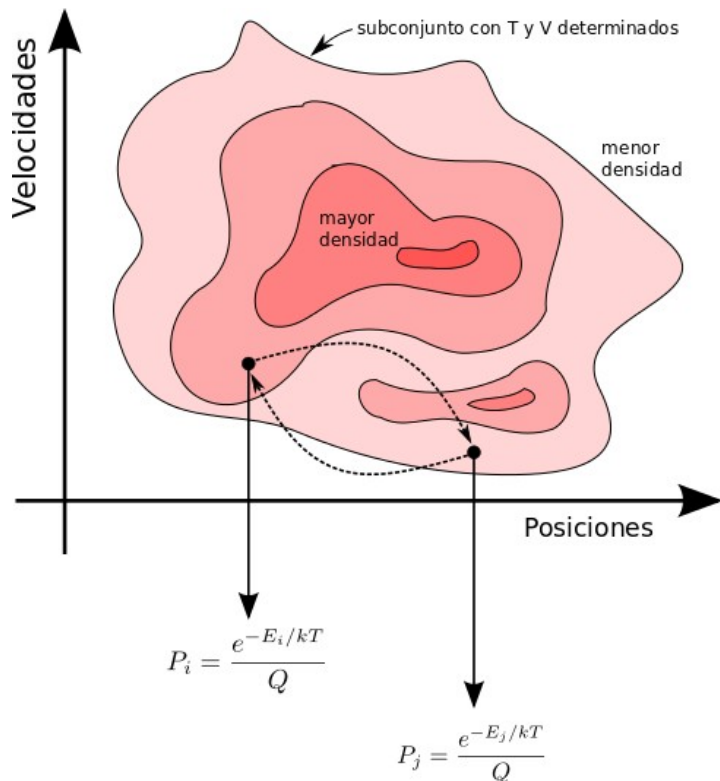
$$\frac{P(i \rightarrow j)}{P(j \rightarrow i)} = \frac{P_j}{P_i}$$

$$\frac{P(i \rightarrow j)}{P(j \rightarrow i)} = \frac{e^{-V_j/kT}}{e^{-V_i/kT}} = e^{-(V_j - V_i)/kT}$$



SIMULACIONES DE MONTE-CARLO

Como hacer un sorteo de sobre los microestados que respete la probabilidad relativa de cada región?



$$\frac{P(i \rightarrow j)}{P(j \rightarrow i)} = \frac{P_j}{P_i} = e^{-(V_j - V_i)/kT}$$

Definir probabilidades de transición consistentes

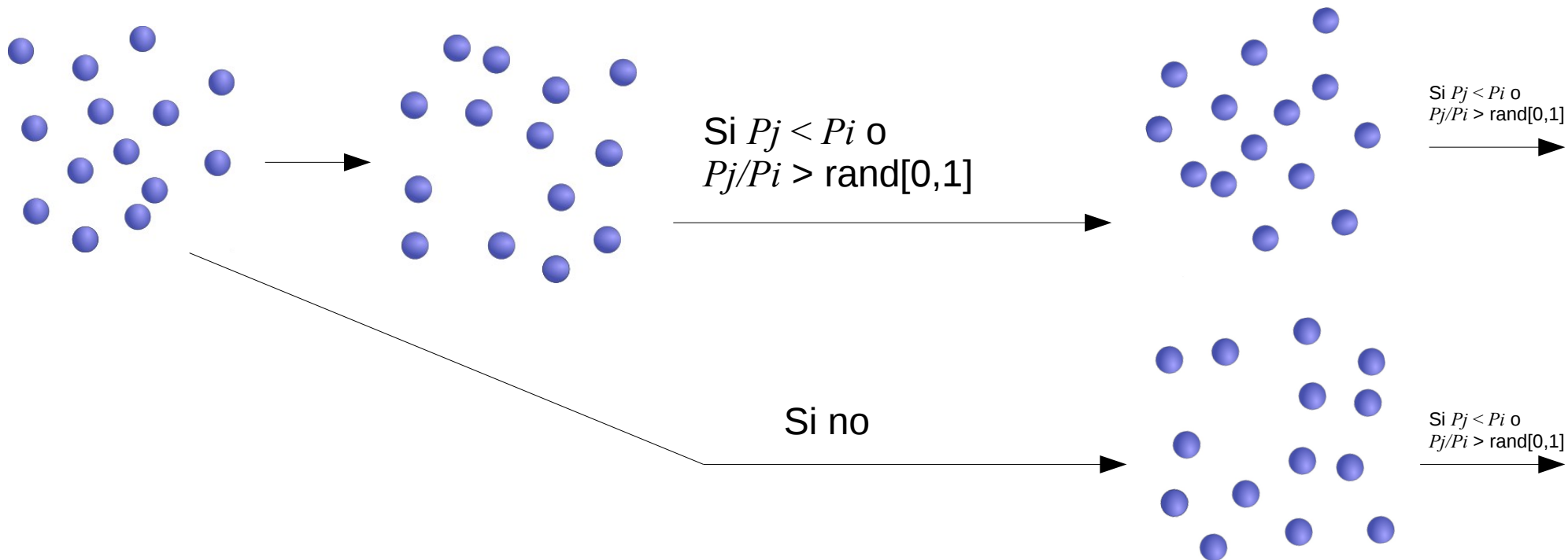
- Empiezo en un dado i
- Genero un nuevo punto j
- Si $P_j > P_i$ acepto j (con probabilidad 1)
- Si $P_j < P_i$ acepto j con probabilidad P_j/P_i

Este proceso genera poblaciones de i y j con las proporciones correctas

SIMULACIONES DE MONTE-CARLO

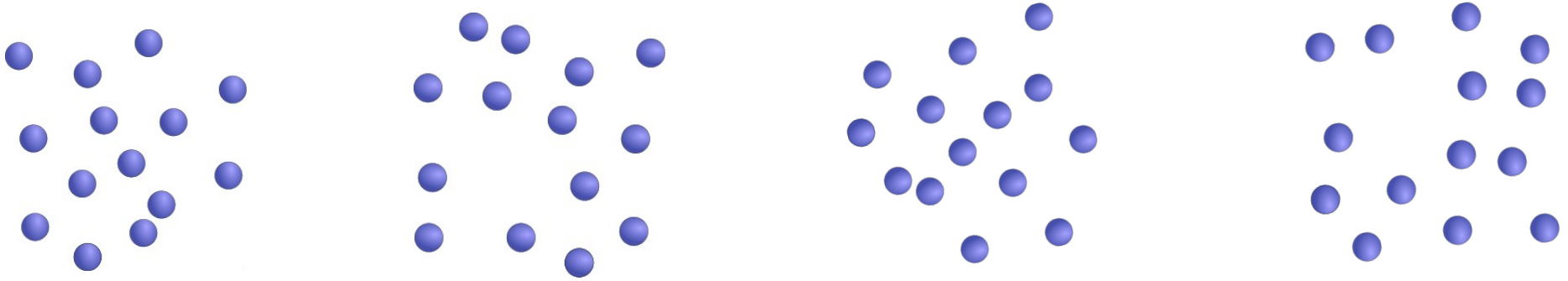
- Empiezo en un dado i
- Genero un nuevo punto j
- Si $P_j > P_i$ acepto j con probabilidad P_j/P_i
- Si $P_j < P_i$ acepto j (con probabilidad 1)

$$\frac{P(i \rightarrow j)}{P(j \rightarrow i)} = e^{-(V_j - V_i)/kT}$$

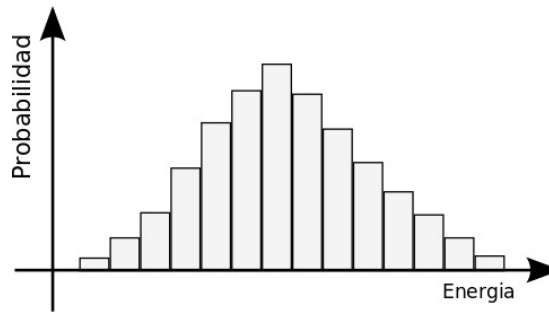


→ = Crear una nueva estructura
(generalmente perturbando la anterior)

SIMULACIONES DE MONTE-CARLO



Conjunto de estructuras que son un muestreo correctamente ponderado del conjunto total



- Cálculo de propiedades que no son explícitamente dependientes del tiempo.
- **Si la hipótesis ergódica es correcta, las propiedades calculadas corresponden a las medias temporales sobre la evolución dinámica del sistema**

SIMULACIONES

Propiedades termodinámicas

Medias sobre conjuntos

ergodicidad

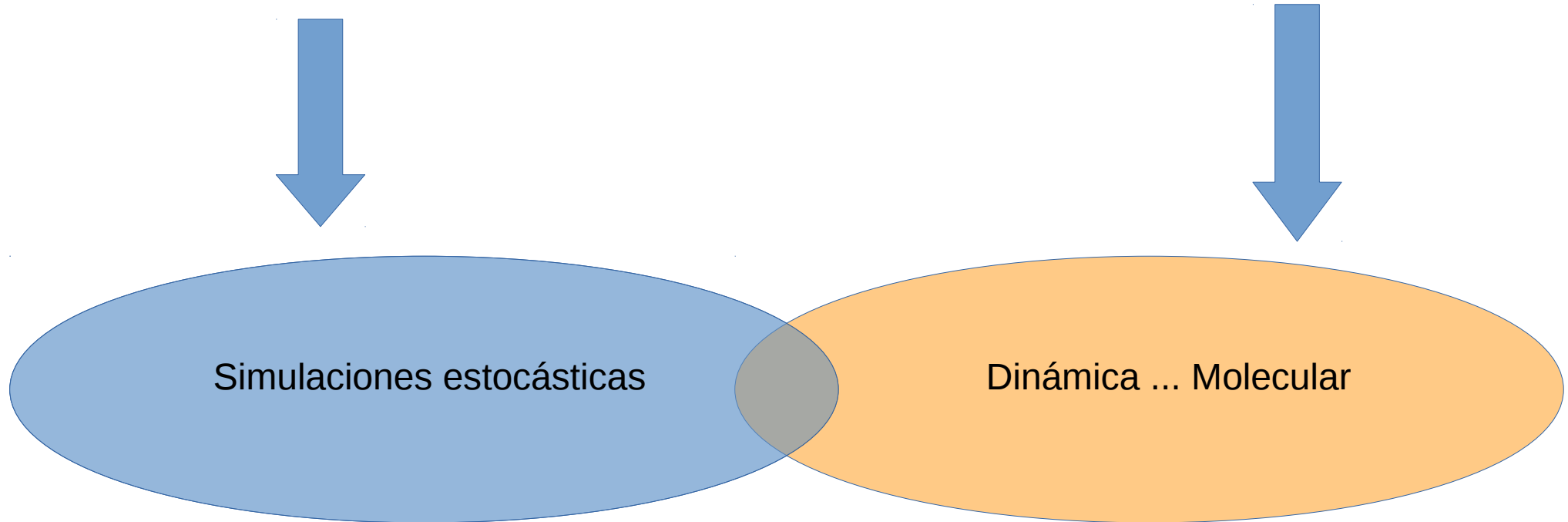
Medias temporales

Muestreo aleatorio de microestados
(configuraciones)

Muestreo de configuraciones
a lo largo del tiempo

Simulaciones estocásticas

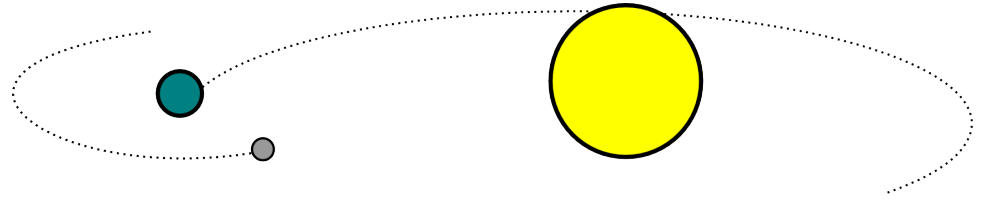
Dinámica ... Molecular



SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

1 - Cómo los objetos interactúan:

$$F_{ij}(r_{ij}) = G \frac{m_i m_j}{r_{ij}^2}$$



2 -Posiciones y velocidades iniciales: 30 de Junio de 2009, 18h 37m 54s ...

3 - Integración de las ecuaciones de movimiento:

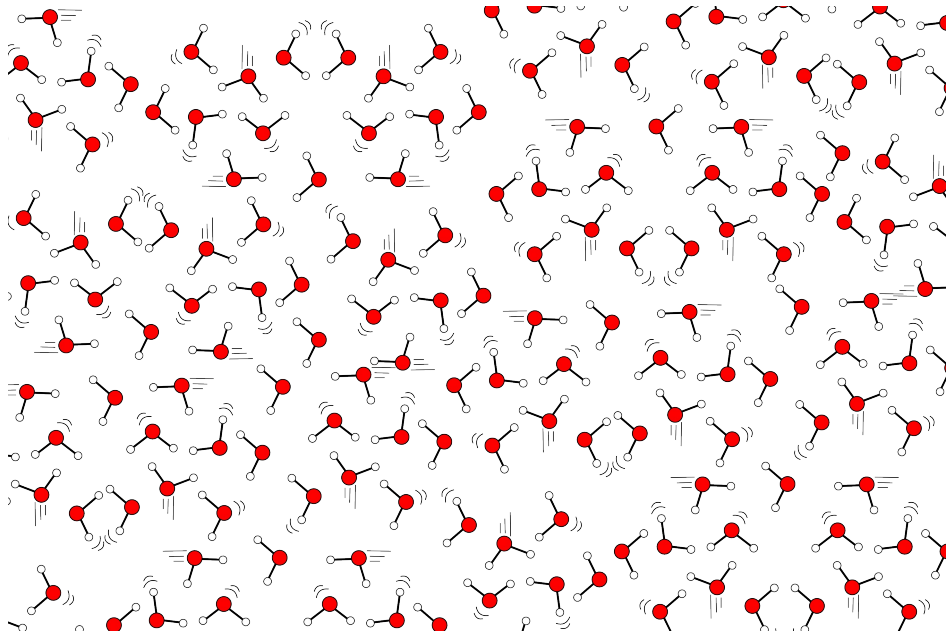
$$\vec{F}(t) = f(\vec{x})$$

$$\vec{a} = \vec{F}/m$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t$$

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2$$

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



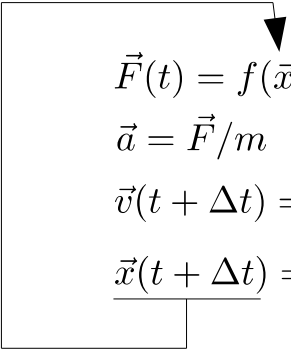
Interacciones intra e inter-moleculares

Propiedades medias

Condiciones termodinámicas

Escalas de tiempo (pico, nano, mili-segundos)

Δt : del orden de fs (10^{-12} s) - 1 o 2 fs para simulaciones
atomísticas


$$\vec{F}(t) = f(\vec{x})$$

$$\vec{a} = \vec{F}/m$$

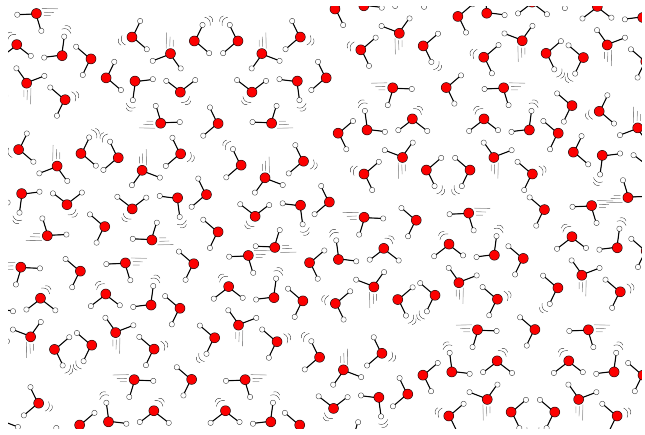
$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t$$

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2$$

En el intervalo Δt los átomos se mueven con

aceleración constante: aproximación

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



Sin aproximaciones, las ecuaciones de Newton conservan la energía:

Segunda lei de Newton: $F = ma$

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad \left(V = \int F dx \right)$$

$$\begin{aligned}
 U = V(x) + \frac{1}{2}mv^2 &\implies \frac{dU}{dt} = \frac{dV(x)}{dt} + \frac{1}{2}m \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \\
 &= \frac{dV}{dt} + \frac{1}{2}m \left[2 \left(\frac{dx}{dt} \right) \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) \right] = \\
 &= \frac{dV}{dt} + (ma) \frac{dx}{dt} = \frac{dV}{dt} + \left(-\frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{dx}{dt} = \\
 &= \frac{dV}{dt} - \frac{dV}{dt} = 0
 \end{aligned}$$

cqdd

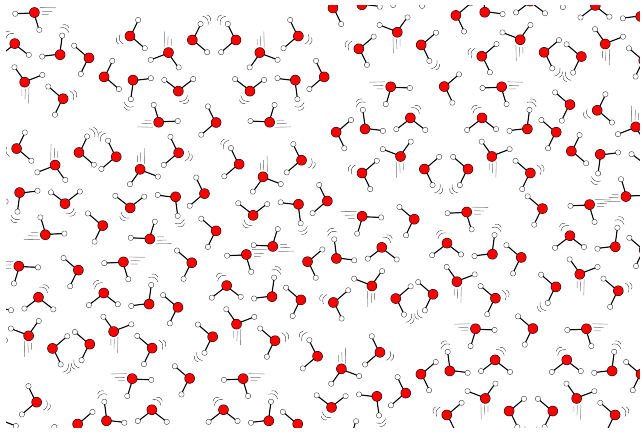
$$\vec{F}(t) = f(\vec{x})$$

$$\vec{a} = \vec{F}/m$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t$$

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2$$

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



En general, **NO QUEREMOS** energía constante...

Queremos Temperatura constante

Ex. Monte-Carlo: $P_i \propto e^{-V_i/kT}$

Como mantener la TEMPERATURA constante, si la integración de las ecuaciones conserva la ENERGIA TOTAL?

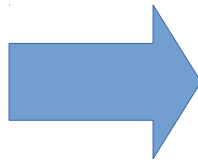
TERMOSTATOS

Isocinético

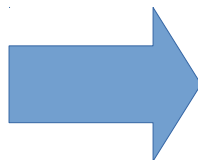
Berendsen

Noose-Hover

Langevin

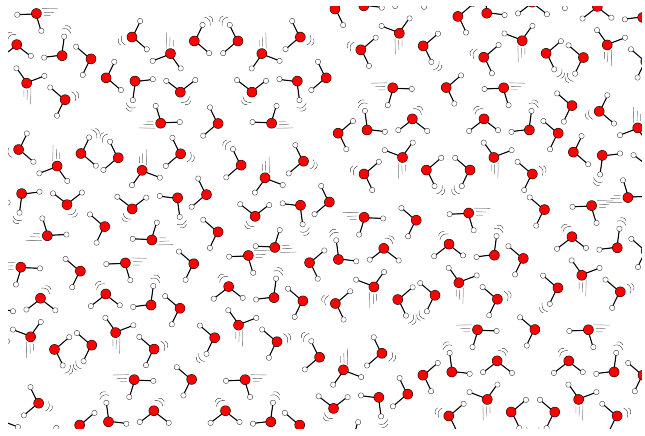


Rescalonamiento de las velocidades
No generan *ensembles* correctos



Modificación de las ecuaciones de movimiento
Generan *ensembles* correctos

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



TERMOSTATOS

Isocinético:

A cada tanto, reescalonar las velocidades de modo que correspondan a la temperatura deseada.

$$T \neq T_0$$

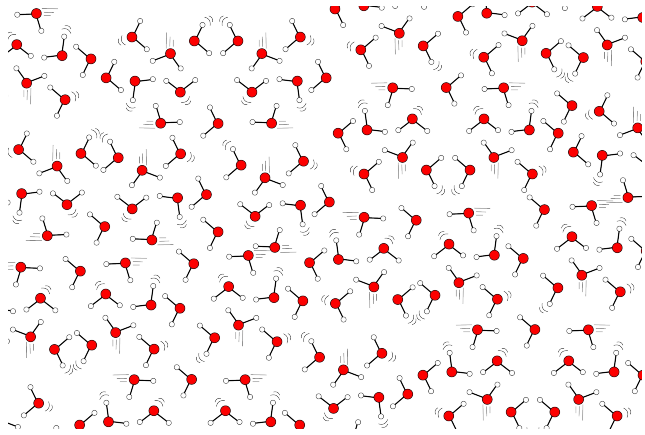
$$\frac{3}{2}kT = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m_i v_i^2$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m_i(\lambda v_i)^2 = \lambda^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m_i v_i^2 = \lambda^2 \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k\lambda^2 T$$

Usando: $\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m_i(\lambda v_i)^2 = \frac{3}{2}k\frac{T_0}{T}T = \frac{3}{2}kT_0$

O sea, multiplicar todas las velocidades por $\sqrt{\frac{T_0}{T}}$ hace con que la energía cinética media corresponda a la temperatura deseada.

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



TERMOSTATOS

Isocinético:

A cada tanto, reescalonar las velocidades de modo que correspondan a la temperatura deseada.



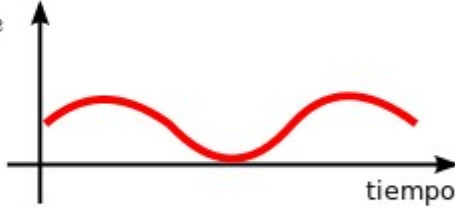
$$\frac{1}{2}mv^2$$



$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = 0$$



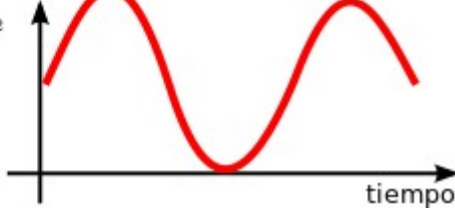
$$\frac{1}{2}mv^2$$



$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = 2.3$$



$$\frac{1}{2}mv^2$$

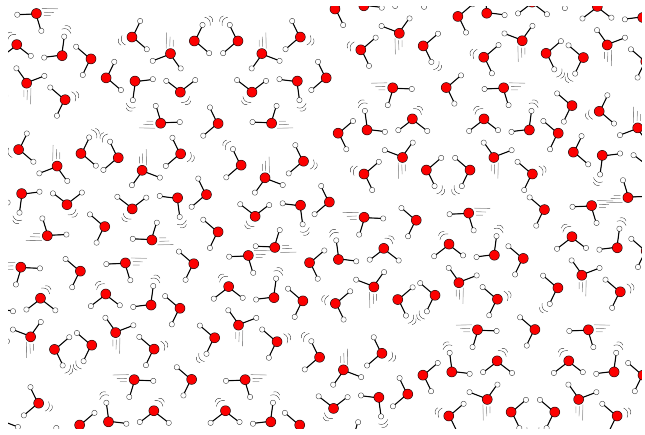


$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = 4.7$$

No sabemos, al principio, cual es la energía total a la cual corresponderá una energía cinética media adecuada.

Energía total =
energía interna termodinámica

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

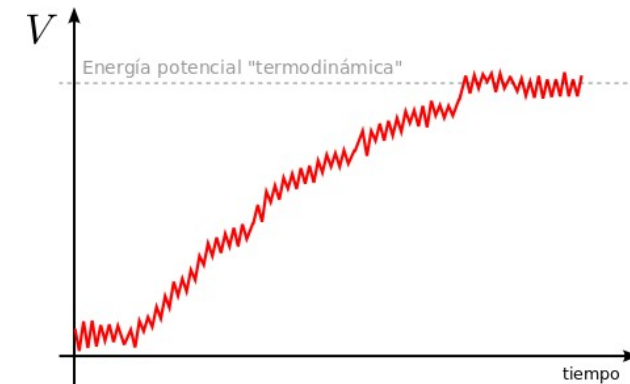
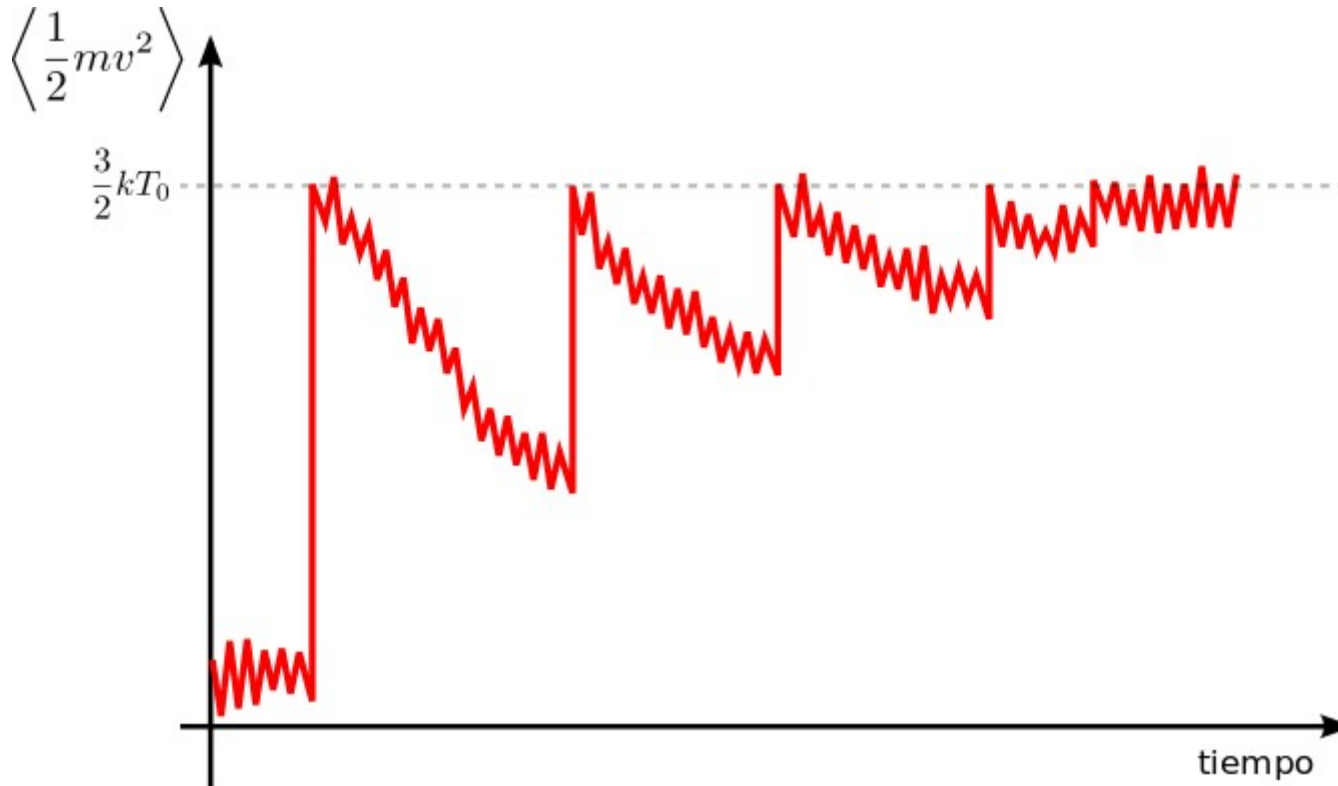


TERMOSTATOS

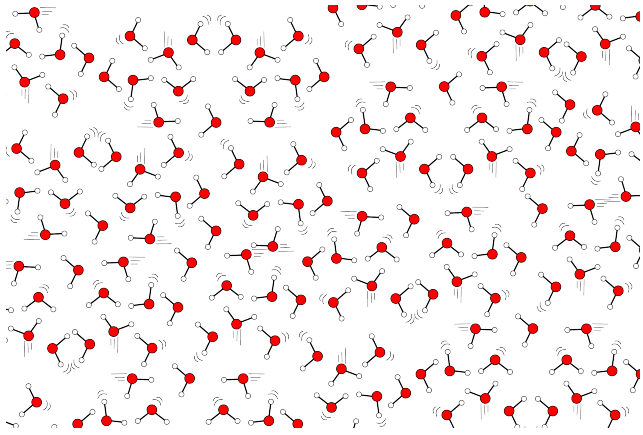
Isocinético:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}}$$

A cada tanto, reescalonar las velocidades de modo que correspondan a la temperatura deseada.



SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



TERMOSTATOS

Berendsen:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\lambda v_i)^2$$

Instantáneamente lleva de T a T_0

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}}$$

Lleva de T a T_0 lentamente, dependiendo del valor de τ

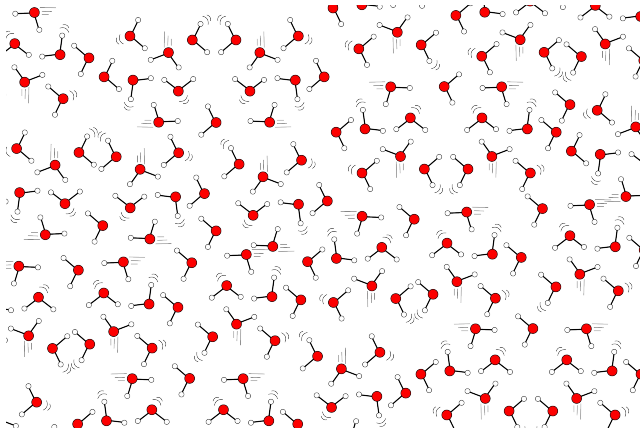
$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Δt : paso de tiempo de la integración numérica

τ : constante de acoplamiento del termostato

$$\tau \gg \Delta t$$

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



TERMOSTATOS

Berendsen:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (\lambda v_i)^2$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}}$$

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Dinámicas que no generan formalmente un *ensemble* canónico

Importante para sistemas con pocas partículas:

Grandes fluctuaciones de temperatura

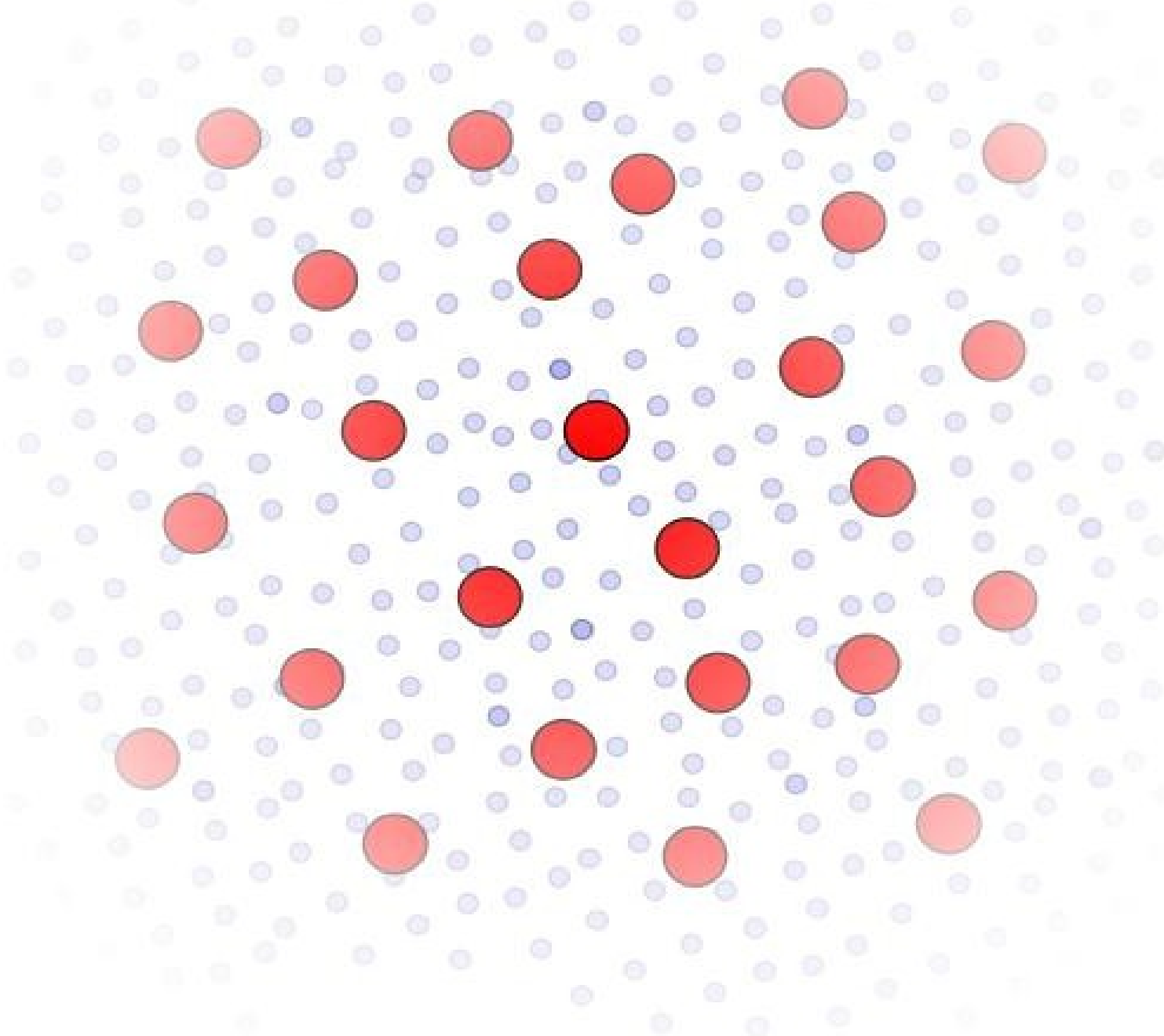
Menos importante para sistemas con muchas partículas:

Pequeñas fluctuaciones de temperatura

Mejor NO usar estos termostatos en simulaciones productivas.

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

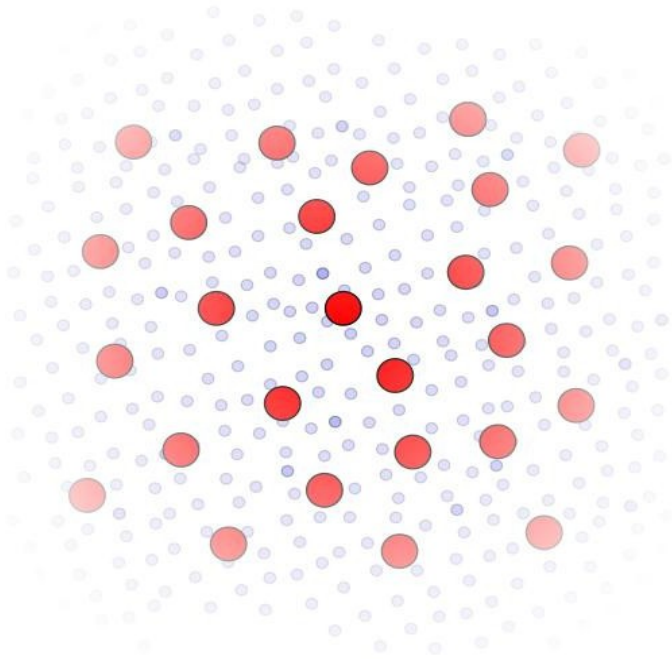
TERMOSTATOS QUE MUESTREAN BIEN



● partícula virtual

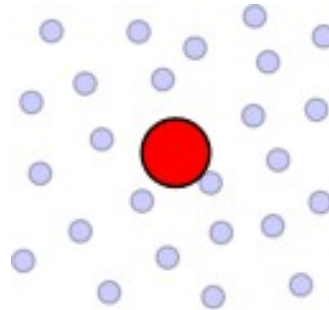
● partícula real

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



TERMOSTATOS QUE MUESTREAN BIEN

Termostato (o dinámica de) Langevin:



La partícula real está inmersa en un baño de partículas virtuales, mucho menores

- Movimiento Browniano

Componentes: 1. Las partículas son desaceleradas por la fricción
2. Las partículas sufren choques estocásticos

$$F_i = -\frac{dV_i}{dx_i} - \lambda m_i v_i + f(T_0)R(t)$$



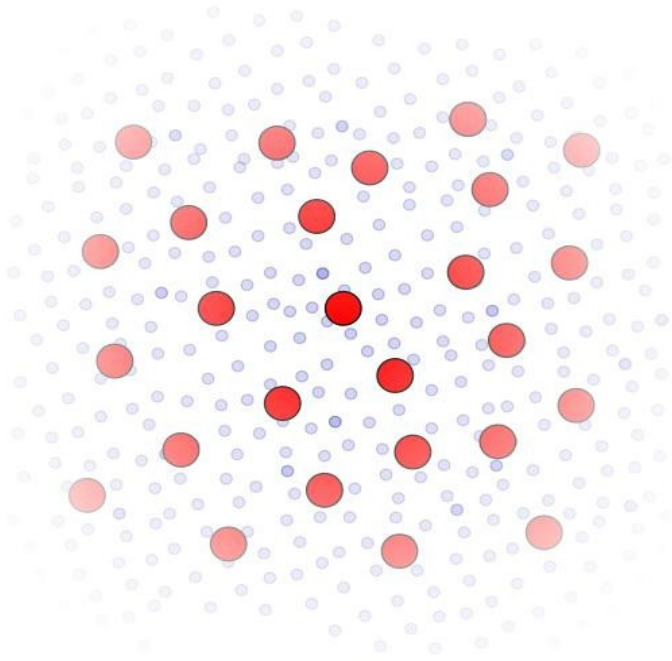
Fricción
proporcional a la velocidad
 λ = coeficiente de fricción

Choques estocásticos de un baño con temperatura T_0

$$f(T_0) = \sqrt{2\lambda k T_0 m_i}$$

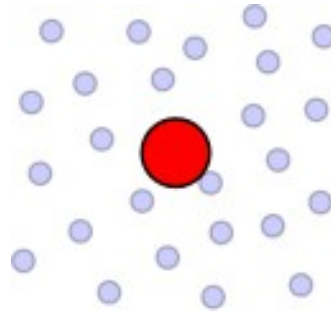
$R(t)$ Variable aleatoria (gaussiana) con média 0 y desvío standard 1

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR



TERMOSTATOS QUE MUESTREAN BIEN

Termostato (o dinámica de) Langevin:



La partícula real está inmersa en un baño de partículas virtuales, mucho menores

- Movimiento Browniano

$$F_i = -\frac{dV_i}{dx_i} - \lambda m_i v_i + f(T_0)R(t)$$

Implementación:

Δt tiene F_i constante.

$$F_i = -\frac{dV_i}{dx_i} - \lambda m_i v_i$$

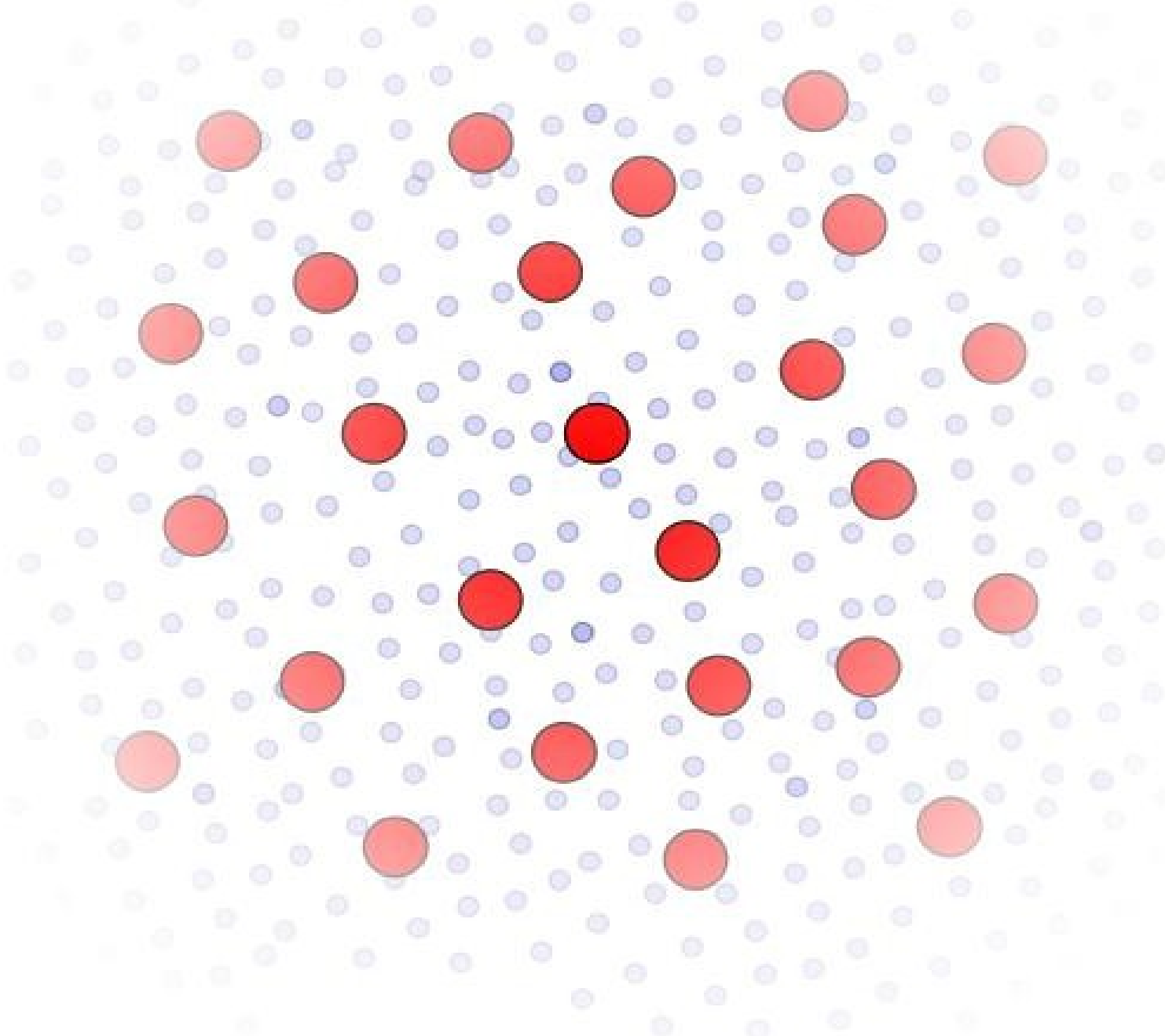
Fricción

Cambios instantáneos de velocidad

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \sqrt{2\lambda k T_0 \Delta t} R(t)$$

SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

TERMOSTATOS QUE MUESTREAN BIEN*



***Las estructuras, como una simulación de MC**

Pero la dinámica del sistema puede no ser más realista.

Propiedades dinámicas generalmente se obtienen de simulaciones NVE.