

Breve repaso de termodinámica estadística

Postulados en mecánica estadística cuántica

La termodinámica estadística permite la obtención de formulas matemáticas que relacionan diferentes propiedades macroscópicas de sistemas a partir de las interacciones atómicas o moleculares.

De este modo, el principal problema consiste en calcular propiedades macroscópicas a partir de propiedades moleculares. El principal planteamiento consiste en establecer **reglas o postulados** que permitan el cálculo de **propiedades mecánicas**, las propiedades **no mecánicas** se obtendrán por aplicación de la **termodinámica**. Por propiedades mecánicas se entienden aquellas que se pueden definir en términos puramente mecánicos, como por ejemplo la presión, la energía, el volumen, el número de moléculas, sin introducir la idea de temperatura. Como ejemplos de propiedades termodinámicas podemos citar la temperatura, la entropía, la energía libre (Gibbs o Helmholtz), potencial químico, etc.

Consideremos una variable mecánica típica como la **presión** de un gas en un recipiente. Para esto deberíamos calcular la fuerza por unidad de superficie que se ejerce sobre las paredes del sistema, teniendo en cuenta el estado del mismo en función del tiempo. En realidad, la información molecular, en principio, nos daría la presión en cada instante, mientras que en realidad se mide un valor medio de la misma, o al menos en un tiempo largo en que no se ven fluctuaciones. Dada la tremenda cantidad de partículas que hay en un sistema termodinámico, tal cálculo es totalmente imposible tanto para un sistema cuántico como uno clásico. El método alternativo que se usa es entonces el de los **colectivos (ensambles)**.

Es un hecho experimental que la cantidad de variables para describir el estado termodinámico de un sistema microscópico es tremendamente menor que la cantidad de variables mecánicas asociados con el mismo. Tomando el ejemplo de un gas monoatómico, sabemos que en la practica el **estado de un sistema se especifica dando las variables cantidad de materia, presión, volumen y temperatura**. En realidad, con tres de estas variables el estado ya queda especificado, ya que la cuarta queda fija a través de una ecuación de estado. En contraste, la especificación dinámica implicaría el conocimiento de todas las coordenadas de las partículas y sus velocidades, para poder integrar las ecuaciones de movimiento correspondientes, lo que resulta en un número del orden de 10^{23} . Esta diferencia entre la caracterización mecánica detallada y la termodinámica, lleva a la idea de **colectivo o ensamble**. **Un ensamble o colectivo, es un conjunto de un gran numero (\mathcal{N}) de sistemas, cada uno de los cuales es una replica a nivel macroscópico (termodinámico) del sistema bajo consideración, pero con un diferente estado dinámico de las partículas que lo constituyen**. Para seguir con el ejemplo de arriba, consideremos un sistema formado por N moléculas de gas, confinadas en un volumen V e inmerso en un gran termostato a la temperatura T . Un colectivo que represente a este sistema consistiría en un gran número \mathcal{N} de replicas de este sistemas, contruidos de tal modo que tenga las mismas variables termodinámicas (NVT) y el mismo medio ambiente (termostato), pero con diferentes conformación dinámica (conjunto de velocidades y posiciones de las partículas). De hecho, hay un numero enorme de estos sistemas. Una forma de construir este colectivo, podría ser ir sacando fotos del sistema en cuestión, lo que implicaría ir siguiendo la evolución dinámica del mismo a través de toda la eternidad. Veremos que existe una alternativa a esto.

De este modo, en cada instante, en un colectivo construido por replicación del sistema, están representados muchos estados cuánticos diferentes. En el ejemplo mencionado, la **presión instantánea** sería **diferente** para los diferentes estados cuánticos. **El promedio del ensamble de la presión es la media de estos valores instantáneos**, dando a cada sistema algún peso estadístico al calcular este valor.

Existen dos tipos de aproximaciones para derivar las ecuaciones que relacionan las variables termodinámicas con propiedades del colectivo: la cuántica y la clásica. Haremos una breve reseña de las dos aproximaciones al problema.

Empezaremos por los postulados de la aproximación cuántica.

Primer postulado: la media temporal (para un tiempo suficientemente grande) de una variable mecánica M en un sistema termodinámico es igual al promedio del colectivo de M en el límite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$, siempre que los sistemas del ensamble reproduzcan el estado termodinámico y medio ambiente del sistema.

Este postulado es **común** a las aproximaciones **cuánticas y clásicas**, y establece que se puede reemplazar una media temporal del sistema real por una media instantánea de un gran número de sistemas representativos del sistema real.

Sin embargo, este postulado sólo no alcanza, ya que si queremos promediar sobre el ensamble, tenemos que saber **cómo** se distribuyen los sistemas sobre los diferentes estados cuánticos compatibles con el sistema termodinámico.

Antes de enunciarlo, haremos referencias a los **tres tipos de ensambles** más comunes con que trabajaremos, formulados en base a las condiciones de trabajo experimental más comunes con que nos encontramos.

Por un lado, tenemos el sistema **aislado** o (NVE) , donde E es la energía del sistema. El ensamble asociado con éste tipo de sistemas es el **microcanónico**.

Arriba mencionamos ya al sistema **isotermo cerrado** (NVT) , al que corresponde el ensamble **canónico**.

El otro tipo de sistemas más usual es el sistema **isotermo abierto** o (μVT) , donde se encuentra fijado el potencial químico μ de una o más especies del sistema. A este se corresponde el ensamble **gran canónico**. Veremos que en electroquímica este es uno de los colectivos de mayor utilidad en las simulaciones, aunque también pueden utilizarse los otros.

Mientras que el primer postulado es válido para estos tres colectivos, veremos que el segundo **sólo se aplica al ensamble microcanónico**, pudiendo derivarse a partir de éste los postulados necesarios para los otros colectivos.

Segundo postulado: en un ensamble ($\mathcal{N} \rightarrow \infty$) representativo de un sistema termodinámico aislado, los sistemas del ensamble se encuentran distribuidos uniformemente (con igual probabilidad o frecuencia) sobre los posibles estados cuánticos compatibles con los valores prefijados de (NVE) . Esto es, si se selecciona al azar a un sistema del ensamble, la probabilidad de que se encuentre en un estado cuántico es la misma para todos los estados cuánticos compatibles con la E mencionada. Si este postulado se combina con el primero, llegamos a la conclusión de que el sistema aislado pasa en promedio el mismo tiempo en cada uno de los estados cuánticos accesibles, cuando este promedio se realiza sobre un tiempo suficientemente largo. Esto se conoce como hipótesis ergódica cuántica.

Derivación de un ensamble generalizado a partir del ensamble microcanónico

Vamos a mostrar que los ensambles canónico y gran canónico (y otros ensambles) se pueden deducir de un **ensamble microcanónico**.

Un sistema **cerrado, isotérmico**, está en **contacto térmico** con su medio ambiente. Un sistema **abierto, isotérmico**, está en contacto **térmico y material** con su medio ambiente. Un sistema **cerrado, isotérmico, isobárico** está en contacto **térmico y mecánico** con su medio ambiente. Esto es, los valores de las variables externas pueden variar, (p. ej. el volumen), así como el número de moléculas lo hace en un sistema en contacto material con el medio ambiente. Los medios ambiente de arriba para los sistemas termodinámicos son usuales. Los argumentos que daremos más abajo nos proveerán con el ensamble mecánico-estadístico representativo a aplicar en cada caso.

Por ejemplo, a partir del ensamble representativo adecuado podremos ser capaces de calcular la probabilidad de observar una dada energía y un dado número de moléculas en un sistema abierto isotérmico.

Hay sin embargo un medio ambiente más general que se puede considerar, aunque es de interés trivial. Esto es, un sistema puede estar en equilibrio **térmico, material y mecánico** con su medio ambiente. En este caso queremos saber: cual es la **probabilidad de observar tal sistema con una dada energía, dado número de moléculas y un dado valor de volumen**.

La figura 1 muestra un cristal en equilibrio con una gran cantidad de vapor.

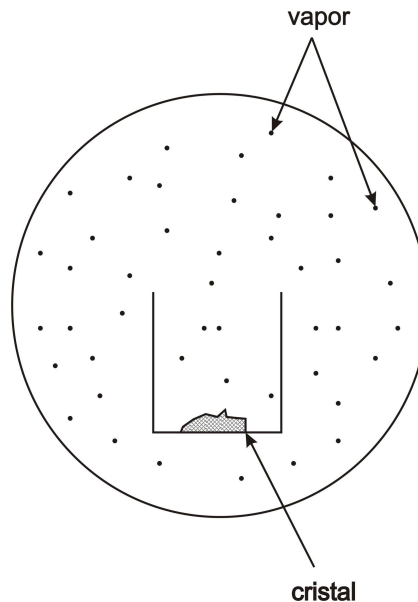


Figura 1: Esquema de un cristal en equilibrio térmico, mecánico y material con su medio ambiente

El **cristal** constituye un sistema donde **varía su volumen, su número de partículas y su temperatura**.

El procedimiento que adoptaremos consiste en adoptar el ensemble más general (contacto térmico, material y mecánico) explícitamente, y luego obtener los resultados requeridos para ensambles menos generales.

Consideremos entonces una **colección**(ensamble) de sistemas como el que mencionamos arriba al que colocamos juntos para constituir, un sistema perfectamente aislado, de volumen fijo V_i , número de moléculas N_i y energía E_i . Para mayor simplicidad, consideraremos un sistema de **un componente**, y con volumen como único parámetro externo. Supondremos que el sistema consiste de una colección de \mathcal{N} subsistemas **distinguidos** (**indexados**) ($\mathcal{N} \rightarrow \infty$) **separados por paredes** que permiten el **pasaje de calor** de un subsistema a otro, que son **permeables a las moléculas** y que se mueven libremente (de modo que el **volumen** de cada subsistema se puede **mover**, mientras el volumen total V_i permanece constante). Dado que el **conjunto de sistemas es cerrado y perfectamente aislado**, el primer postulado de la mecánica estadística nos dice que podemos deducir propiedades de equilibrio del sistema a partir de un ensamble microcanónico de sistemas (que aquí es un ensamble de ensambles).

A los efectos de poder usar un ensamble microcanónico, uno tiene que hacer primero una lista básica de los estados de energía (autoestados) del sistema. Para aquellos subsistemas (del total de \mathcal{N}) que tengan un valor particular de N y V (a un dado t) , los **estados de energía básicos del subsistema** se pueden obtener de resolver la ecuación:

$$\mathcal{H}(N, V)\psi_k(N, V) = E_k(N, V)\psi_k(N, V) \quad (1)$$

Sabemos que si tenemos dos subsistemas cuánticos independientes y distinguibles digamos a y b , y se cumple:

$$\mathcal{H}(a)\psi(a) = E(a)\psi(a) \quad (2)$$

$$\mathcal{H}(b)\psi(b) = E(b)\psi(b) \quad (3)$$

las autofunciones del sistema total son los productos de las autofunciones de los subsistemas separados y los autovalores son la suma de los autovalores.

El hamiltoniano del sistema total es:

$$\mathcal{H}(a+b) = \mathcal{H}(a) + \mathcal{H}(b) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(a+b)\psi(a)\psi(b) &= (\mathcal{H}(a) + \mathcal{H}(b))\psi(a)\psi(b) = \psi(b)\mathcal{H}(a)\psi(a) + \psi(a)\mathcal{H}(b)\psi(b) \\ &= [E(a) + E(b)]\psi(a)\psi(b) \end{aligned} \quad (5)$$

Siguiendo este mismo tipo de argumentos, para los \mathcal{N} sistemas tenemos que los estados de energía básicos son del tipo:

$$\psi = \psi(I)\psi(II)...\psi(I)...\psi(\mathcal{N}) \quad (6)$$

donde $\psi(I)$ es uno de los autoestados básicos de sistema I ésimo. Por ejemplo, si el subsistema l ésimo estuviera a un dado t con $N = N'$ y $V = V'$, $\psi(I)$ sería una de las $\psi_k(N', V')$. Por supuesto, el estado real del l ésimo subsistema puede ser en general una superposición de sus estados básicos:

$$\psi^{(l)} = \sum_k A_k \psi_k(N', V') \quad (7)$$

En otro instante, con $N = N''$ y $V = V''$, $\psi(I)$ sería una de las $\psi_k(N'', V'')$.

De este modo, cada una de las $\psi(I)$ ($l = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$) en ecuación (6) puede ser una de las $\psi_k(N, V)$, con $0 \leq N \leq N_t$ y $0 \leq V \leq V_t$ y los estados básicos del sistema (microcanónico, que es el colectivo de los sistemas en consideración) deben ser enumerados teniendo todas las posibilidades en mente. Por supuesto que el estado del sistema grande, que reúne a los sistemas del ensemble generalizado, le pone algunas restricciones a los estados del ensemble generalizado. (numero de partículas N_t , volumen V_t y energía total E_t constantes).

Definamos algunas cosas. Para un estado básico del sistema grande, $\psi = \psi(I)\psi(II)...\psi(I)...\psi(\mathcal{N})$, definamos como $n_k(N, V)$ a la cantidad de veces que el estado $\psi_k(N, V)$ aparece como factor en el producto. En otras palabras, esto designa a la **cantidad de sistemas del ensemble generalizado cuya función de onda es $\psi_k(N, V)$** . Tenemos las siguientes restricciones:

$$\sum_{k, N, V} n_k(N, V) = \mathcal{N} \quad (8)$$

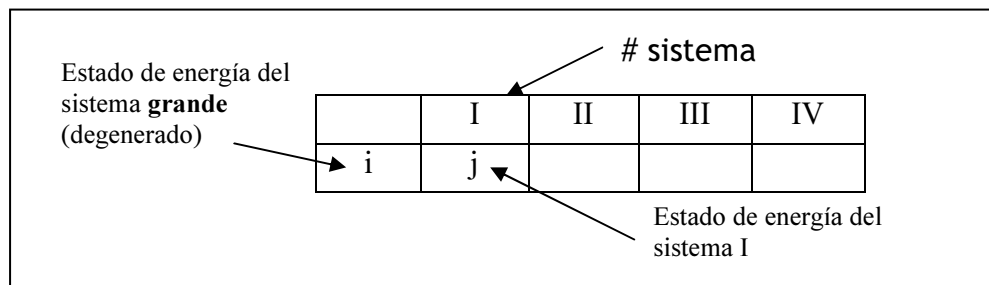
$$\sum_{k, N, V} n_k(N, V) V = V_t \quad (9)$$

$$\sum_{k,N,V} n_k(N,V) N = N_t \quad (10)$$

$$\sum_{k,N,V} n_k(N,V) E_k(N,V) = E_t \quad (10)$$



Vamos ahora a definir la idea de “**distribución**” n , que es una asignación particular al conjunto $\{n_k(N,V)\}$, que es compatible con las restricciones (8)-(10). Vamos a denotar a esta asignación particular con $\{n_k^{(n)}(N,V)\}$. Vemos aquí que hay una cantidad de estados que denotaremos con Ω_n del sistema **grande** compatibles con esta distribución. Ilustraremos esto con un ensamble donde $\mathcal{N}=4$,



Distribución $n=1$, con $n_1^{(1)} = 2$, $n_2^{(1)} = 1$, $n_3^{(1)} = 1$

$$\Omega_1 = \frac{4!}{2!1!1!} = 12$$

Configuración\sistema	I	II	III	IV
1	1	1	2	3
2	1	1	3	2
3	1	2	1	3
4	1	3	1	2
5	1	2	3	1
6	1	3	2	1
7	2	1	3	1
8	3	1	2	1
9	2	3	1	1
10	3	2	1	1
11	2	1	1	3
12	3	1	1	2



Distribución $n=2$, con $n_1^{(2)} = 4$, $n_2^{(2)} = 0$, $n_3^{(2)} = 0$

$$\Omega_2 = \frac{4!}{4!0!0!} = 1$$

Configuración\sistema	I	II	III	IV
13	1	1	1	1

en general:

$$\Omega_n = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{k,N,V} n_k^{(n)}(N,V)!} \quad (11)$$

En este ejemplo hemos supuesto que $2E_1 + E_2 + E_3 = 4E_1 = E_t$

En general, habrá una serie de distribuciones compatibles con las ecuaciones (8)-(10), de modo que el total de distribuciones posibles será la suma de todas las distribuciones:

$$\Omega = \sum \Omega_n \quad (12)$$

En la distribución de arriba $\Omega = 13$. Ahora, a cada configuración del sistema le corresponderá una función de onda que para abreviar, llamaremos $\psi[j]$.

Configuración\sistema	I	II	III	IV	ψ
1	1	1	2	3	$\psi[1]$
2	1	1	3	2	$\psi[2]$
3	1	2	1	3	$\psi[3]$
4	1	3	1	2	$\psi[4]$
5	1	2	3	1	$\psi[5]$
6	1	3	2	1	$\psi[6]$
7	2	1	3	1	$\psi[7]$
8	3	1	2	1	$\psi[8]$
9	2	3	1	1	$\psi[9]$
10	3	2	1	1	$\psi[10]$
11	2	1	1	3	$\psi[11]$
12	3	1	1	2	$\psi[12]$

Configuración\sistema	I	II	III	IV	ψ
13	1	1	1	1	$\psi[13]$

Donde por ejemplo $\psi[1] = \psi_1(I) \psi_1(II) \psi_2(III) \psi_3(IV)$, $\psi[2] = \psi_1(I) \psi_1(II) \psi_3(III) \psi_2(IV)$, etc. Entonces, el estado del sistema grande (aislado) degenerado puede escribirse en nuestro ejemplo, para el caso donde existiesen solamente **dos** distribuciones compatibles con las ecuaciones (8)-(10)

$$\Psi = \sum_{j=1}^{13} A[j] \psi[j] \quad (13)$$

(note que esta suma de funciones también es autofunción del hamiltoniano con el mismo autovalor que cada una de las $\psi[j]$).

o en general

$$\Psi = \sum_{j=1}^{\Omega} A[j] \psi[j] \quad (14)$$

De este modo, el sistema **grande** está en el estado de energía degenerado E_t con degeneración Ω , de manera que la expansión (14) está limitada a las Ω autofunciones que corresponden a este valor. Con esto en vista, busquemos una expresión para la **probabilidad** $p_k(N, V)$ que definimos como sigue: Si seleccionamos al azar un subsistema (generalizado) del sistema mc y hacemos una

observación para determinar el estado de energía del subsistema elegido, entonces $p_k(N, V)$ es la probabilidad de observar el estado $\psi_k(N, V)$.

Para calcular $p_k(N, V)$ POSTULAMOS que el sistema **grande(aislado)** puede representarse por un **ensamble mc** de sistemas y que $p_k(N, V)$ se puede tomar como el promedio de la probabilidad como el promedio de probabilidades definido sobre todos los sistemas del **ensamble mc**.

Dejemos que el estado p -ésimo del **sistema mc** sea:

$$\Psi^p = \sum_{j=1}^{\Omega} A^p[j] \psi[j] \quad (15)$$

Si se realiza una observación en este estado para determinar el estado básico del sistema p -ésimo, la probabilidad de observar a $\psi[j]$ va a ser $|A^p[j]|^2$. Cuando decimos que el p -ésimo sistema es observado en algún estado básico $\psi = \psi_j(I) \psi_k(II) \dots \psi_l(i) \dots \psi_l(\mathcal{N})$, esto significa que el subsistema I es observado en el estado $\psi_j(I)$, el subsistema II en el $\psi_k(II)$, etc.

Designemos ahora con $n_k^{[j]}(N, V)$ al valor de $n_k(N, V)$ en el producto que hace a $\psi[j]$.

En el ejemplo de arriba $n_1^{[1]}(N, V) = 2$, $n_2^{[1]}(N, V) = 1$, $n_3^{[1]}(N, V) = 1$, ..., $n_1^{[13]}(N, V) = 4$..., $n_3^{[13]}(N, V) = 0$. Entonces, si el sistema **grande(mc)** p -ésimo es monitoreado dentro del estado $\psi[j]$, la fracción de subsistemas observados en el estado $\psi_k(N, V)$ es $\frac{n_k^{[j]}(N, V)}{\mathcal{N}}$. Por ejemplo, en

el estado $\psi[3]$, la probabilidad de observar al estado ψ_3 es $\frac{n_3^{[3]}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{4}$. Entonces, la **probabilidad simultánea de observar al p -ésimo sistema en el estado $\psi[j]$ y de que también un subsistema elegido al azar dentro del estado $\psi[j]$ esté en el estado $\psi_k(N, V)$ es:**

$$|A^p[j]|^2 \frac{n_k^{[j]}(N, V)}{\mathcal{N}} \quad (16)$$

Entonces, la probabilidad total de observar un subsistema elegido al azar en el estado $\psi_k(N, V)$ cuando el sistema **mc** está en el estado p , es la suma sobre los estados j :

$$P_k^p = \sum_{j=1}^{\Omega} |A^p[j]|^2 \frac{n_k^{[j]}(N, V)}{\mathcal{N}} \quad (17)$$

Entonces, el promedio de ensamble de la cantidad $P_k^p(N, V)$, que denotaremos $\bar{P}_k(N, V)$, es la probabilidad de encontrar un sistema generalizado cualquiera en el estado $\psi_k(N, V)$, que denotaremos con $p_k(N, V)$.

$$p_k(N, V) = \bar{P}_k(N, V) = \sum_{j=1}^{\Omega} \overline{|A^p[j]|^2} \frac{n_k^{[j]}(N, V)}{\mathcal{N}} \quad (18)$$

para encontrar $\overline{|A^p[j]|^2}$, hacemos uso del postulado de que todos los estados con la misma energía tienen en promedio igual probabilidad. La ecuación (15) implica:

$$\sum_{j=1}^{\Omega} |A^p[j]|^2 = 1 \quad (19)$$

lo que en valor medio da

$$\sum_{j=1}^{\Omega} \overline{|A^p[j]|^2} = 1 \quad (20)$$

$$\text{La mecánica estadística postula: } \overline{|A^p[1]|^2} = \overline{|A^p[2]|^2} = \dots = \overline{|A^p[\mathcal{N}]|^2} \quad (21)$$

$$\Omega \overline{|A^p[j]|^2} = 1 \text{ o lo que es lo mismo:}$$

$$\overline{|A^p[j]|^2} = \frac{1}{\Omega} \quad (22)$$

de modo que la ecuación de arriba queda:

$$\bar{P}_k(N, V) = \sum_{j=1}^{\Omega} \frac{n_k^{[j]}(N, V)}{\mathcal{N}\Omega} \quad (23)$$

para cambiar esto, recurriremos al ejemplito de arriba. Calculemos por ejemplo $\bar{P}_2 = \sum_{j=1}^{\Omega} \frac{n_2^{[j]}}{\mathcal{N}\Omega}$

$$\begin{aligned} \bar{P}_2 &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{13} \frac{n_2^{[j]}}{13} = \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\frac{n_2^{[1]} + n_2^{[2]} + n_2^{[3]} + n_2^{[4]} + n_2^{[5]} + n_2^{[6]} + n_2^{[7]} + n_2^{[8]} + n_2^{[9]} + n_2^{[10]} + n_2^{[11]} + n_2^{[12]} + n_2^{[13]}}{13} \right] \quad (24) \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\frac{12n_2^{(1)} + n_2^{(2)}}{13} \right] = \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\frac{\Omega_1 n_2^{(1)} + \Omega_2 n_2^{(2)}}{13} \right] = \frac{1}{\mathcal{N}} \left[\frac{\sum_{n=1}^2 \Omega_n n_2^{(n)}}{13} \right] \end{aligned}$$

Del modo análogo vale:

$$\bar{P}_k(N, V) = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{\sum_n \Omega_n n_k^{(n)}(N, V)}{\Omega} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n \left(\frac{\Omega_n}{\Omega} \right) n_k^{(n)}(N, V) = \frac{\bar{n}_k(N, V)}{\mathcal{N}} = p_k(N, V) \quad (25)$$

donde \bar{n}_k es el valor medio de $n_k(N, V)$ sobre todos los estados básicos Ω .

Ahora queremos obtener una expresión explícita para \bar{n}_k . Usaremos el método del término máximo. Para ello, encontraremos el valor de $n_k(N, V)$, $n_k^*(N, V)$, en la distribución más probable. (la que maximiza Ω_n), y luego mostraremos que $\bar{n}_k(N, V) \rightarrow n_k^*(N, V)$ cuando $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. Para ello tomamos el logaritmo de la ecuación (11):

$$\ln \Omega_n = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{k, N, V} \left[n_k^{(n)}(N, V) \ln n_k^{(n)}(N, V) - n_k^{(n)}(N, V) \right] \quad (26)$$

donde usamos la aproximación de Stirling $n! \approx \frac{n^n}{e^n}$, lo cual es válido en el límite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. La maximización de esta función debe cumplir con las restricciones (8-10), de modo que se deben introducir multiplicadores indeterminados, uno para cada condición (8)-(10). Construimos la función:

$$\begin{aligned} F = & \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{k, N, V} \left[n_k^{(n)}(N, V) \ln n_k^{(n)}(N, V) - n_k^{(n)}(N, V) \right] - \\ & - \alpha \left(\sum_{k, N, V} n_k^{(n)}(N, V) - \mathcal{N} \right) - \nu \left(\sum_{k, N, V} n_k^{(n)}(N, V) V - V_t \right) - \\ & - \gamma \left(\sum_{k, N, V} n_k^{(n)}(N, V) N - N_t \right) - \beta \left(\sum_{k, N, V} n_k^{(n)}(N, V) E_k(N, V) - E_t \right) \end{aligned} \quad (27)$$

La derivada de $\ln \Omega_n$ respecto de $n_k^{(n)}$ es:

$$\frac{\partial \ln \Omega_n}{\partial n_k^{(n)}(N, V)} = -1 - \ln n_k^{(n)}(N, V) + 1 = -\ln n_k^{(n)}(N, V) \quad (28)$$

Haciendo luego la derivada respecto de uno de los términos $\frac{\partial F}{\partial n_k^{(n)}(N, V)} = 0$ llegamos a la ecuación:

$$n_k^*(N, V) = e^{-\alpha} e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)} \quad (29)$$

Esta ecuación da la forma de la dependencia $n_k^*(N, V)$ con N , V y $E_k(N, V)$, pero las constantes no están identificadas.

α se puede obtener de la relación:

$$\sum_{k, N, V} n_k^*(N, V) = \mathcal{N} = e^{-\alpha} \sum_{k, N, V} e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)} \quad (29)$$

y reemplazando en (28) resulta

$$n_k^*(N, V) = \mathcal{N} \frac{e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)}}{\sum_{k, N, V} e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)}} \quad (30)$$

Para comprender la relación entre el término máximo y el valor medio, hacemos la expansión de $\ln \Omega_n$ alrededor de n^*

$$\ln \Omega_n = \ln \Omega_{n^*} + \sum_{k,N,V} \left(\frac{\partial \ln \Omega_n}{\partial n_k^{(n)}(N,V)} \right)_{n=n^*} \delta n_k^{(n)}(N,V) + \frac{1}{2} \sum_{k,N,V} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_n}{\partial n_k^{(n)}(N,V)^2} \right)_{n=n^*} \delta n_k^{(n)}(N,V)^2 + \dots \quad (31)$$

donde $\delta n_k^{(n)}(N,V) = n_k^{(n)}(N,V) - n_k^*(N,V)$

No aparecen en (31) términos cruzados porque las derivadas cruzadas se van. (fijandose en la ecuación (26) vemos que no hay términos cruzados en $n_k^{(n)}(N,V)$). Como hacemos la expansión alrededor del máximo, también se van los términos lineales, así que nos queda:

$$\ln \Omega_n \approx \ln \Omega_{n^*} + \frac{1}{2} \sum_{k,N,V} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_n}{\partial n_k^{(n)}(N,V)^2} \right)_{n=n^*} \delta n_k^{(n)}(N,V)^2 \quad (32)$$

La derivada segunda se puede obtener derivando la eq. (28), lo que da:

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_n}{\partial n_k^{(n)}(N,V)^2} = -\frac{1}{n_k^{(n)}(N,V)} \quad (33)$$

de modo que de (32) tenemos:

$$\Omega_n = \Omega_{n^*} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{k,N,V} \frac{1}{n_k^*(N,V)} \delta n_k^{(n)}(N,V)^2 \right) \quad (34)$$

que conviene reescribir como:

$$\Omega_n = \Omega_{n^*} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{k,N,V} \left[\frac{\delta n_k^{(n)}(N,V)}{n_k^*(N,V)} \right]^2 n_k^*(N,V) \right) = \Omega_{n^*} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{k,N,V} \left[\frac{n_k^{(n)}(N,V) - n_k^*(N,V)}{n_k^*(N,V)} \right]^2 n_k^*(N,V) \right) \quad (35)$$

Esta ecuación junto con la ecuación (30) nos lleva a conclusiones muy importantes. De acuerdo a (30), $n_k^*(N,V)$ va lineal con \mathcal{N} , el cual se puede tomar tan grande como se quiera. Consideremos ahora distribuciones una distribución n , en la vecindad de n^* , con $n_k^{(n)}(N,V) = n_k^*(N,V) + \delta n_k^{(n)}(N,V)$ (para los diferentes k, N, V). Esto nos da:

$$\frac{\Omega_n}{\Omega_{n^*}} = \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{k,N,V} \left[\frac{n_k^{(n)}(N,V) - n_k^*(N,V)}{n_k^*(N,V)} \right]^2 n_k^*(N,V) \right) \quad (36)$$

Contemplemos ahora una serie de distribuciones todas con las mismas desviaciones relativas respecto de la más probable ($\frac{n_k^{(n)}(N,V) - n_k^*(N,V)}{n_k^*(N,V)} \approx cte$) y \mathcal{N} creciente. Esto hace que para estas

distribuciones $\frac{\Omega_n}{\Omega_{n^*}} \rightarrow 0$. De este modo, las contribuciones con una dada desviación relativa, aunque

sea pequeña, se vuelven insignificantes cuando $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. En el límite, sólo la distribución más probable necesita ser considerada, y podemos plantear:

$$p_k(N, V) = \frac{\bar{n}_k(N, V)}{\mathcal{N}} = \frac{n_k^*(N, V)}{\mathcal{N}} \quad (37)$$

Como vimos arriba, esto nos lleva a:

$$p_k(N, V) = \frac{e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)}}{\sum_{k, N, V} e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)}} = \frac{e^{-\nu V} e^{-\gamma N} e^{-\beta E_k(N, V)}}{\Upsilon} \quad (38)$$

pero nos resta asignarles a los parámetros γ , ν y β un significado físico. Para poder hacer esa asociación, asociaremos la energía interna del sistema E con el promedio de energía calculado en el ensamble \bar{E} .

$$\bar{E} = \sum_{k, N, V} p_k(N, V) E_k(N, V) \quad (39)$$

Con $p_k(N, V)$ dado por la ecuación (38).

Calculamos entonces $d\bar{E}$

$$d\bar{E} = \sum_{k, N, V} dp_k(N, V) E_k(N, V) \quad (40)$$

donde los $E_k(N, V)$ son considerados constantes. Despejaremos $E_k(N, V)$ de la segunda igualdad (38):

$$E_k(N, V) = -\frac{1}{\beta} [\nu V + \gamma N + \ln p_k(N, V) + \ln \Upsilon] \quad (41)$$

y reemplazamos en la ecuación (40)

$$d\bar{E} = -\frac{1}{\beta} \sum_{k, N, V} [\nu V + \gamma N + \ln p_k(N, V) + \ln \Upsilon] dp_k(N, V) \quad (42)$$

Separando los sumandos:

$$\begin{aligned} d\bar{E} = & -\frac{\nu}{\beta} \sum_{k, N, V} V dp_k(N, V) - \frac{\gamma}{\beta} \sum_{k, N, V} N dp_k(N, V) - \frac{1}{\beta} \sum_{k, N, V} \ln p_k(N, V) dp_k(N, V) \\ & - \frac{\ln \Upsilon}{\beta} \sum_{k, N, V} dp_k(N, V) \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} d\bar{E} = & -\frac{\nu}{\beta} d \left[\sum_{k, N, V} V p_k(N, V) \right] - \frac{\gamma}{\beta} d \left[\sum_{k, N, V} N p_k(N, V) \right] - \frac{1}{\beta} \sum_{k, N, V} \ln p_k(N, V) dp_k(N, V) \\ & - \frac{\ln \Upsilon}{\beta} d \left[\sum_{k, N, V} p_k(N, V) \right] \end{aligned} \quad (44)$$

y teniendo en cuenta las definiciones de valor medio $\bar{x} = \sum_i p_i x_i$ y usando la propiedad de que

$$d[x \ln x] = \ln x dx + dx$$

$$d\bar{E} = -\frac{\nu}{\beta} d\bar{V} - \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} - \frac{1}{\beta} d \left[\sum_{k,N,V} \ln p_k(N,V) p_k(N,V) \right] + \frac{1}{\beta} d \left[\sum_{k,N,V} p_k(N,V) \right] - \frac{\ln Y}{\beta} d[1] \quad (45)$$

Y reordenando un poco nos queda:

$$d\bar{E} = -\frac{1}{\beta} d \left[\sum_{k,N,V} \ln p_k(N,V) p_k(N,V) \right] - \frac{\nu}{\beta} d\bar{V} - \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N}$$

Si ahora comparamos con la expresión termodinámica correspondiente a un sistema donde se permite el intercambio de materia, energía y variación de volumen:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

Vemos que se puede indentificar:

$$P \Leftrightarrow \frac{\nu}{\beta}, \quad \mu \Leftrightarrow -\frac{\gamma}{\beta}, \quad dS \Leftrightarrow -\frac{1}{\beta T} d \left[\sum_{k,N,V} \ln p_k(N,V) p_k(N,V) \right]$$

Como la entropía es una diferencial exacta, el término de la derecha también debe serlo. Para ello es necesario que $\frac{1}{\beta T} = k$. (Ver T. Hill, introducción a la Termodinámica Estadística, Capítulo 1.). A partir de esta relación se obtiene:

$$\nu = \frac{P}{kT}, \quad \gamma = \frac{\mu}{kT}, \quad \text{de modo que la expresión final de la probabilidad da:}$$

$$p_k(N,V) = \frac{e^{-\frac{pV}{kT}} e^{-\frac{\mu N}{kT}} e^{-\frac{E_k(N,V)}{kT}}}{\sum_{k,N,V} e^{-\frac{pV}{kT}} e^{-\frac{\mu N}{kT}} e^{-\frac{E_k(N,V)}{kT}}}$$

De la cual se pueden derivar trivialmente los casos donde V o N sean constantes.

Muestreo a partir de Ensambls

Yendo al ámbito específico que nos interesa, lo que haremos es básicamente usar una computadora para generar información a nivel microscópico (posiciones atómicas, velocidades, etc), y convertirla en información macroscópica, por lo que hicimos referencia anteriormente a la mecánica estadística.

Existen numerosos métodos de simulación, que van desde una descripción detallada electrónica, atómica y dinámica, hasta métodos que podemos llamar de grano grueso (coarse graining) que consideran sólo algunos aspectos globales de los sistemas en estudio.

Desde el punto de vista algorítmico, podemos ubicar en dos extremos a los métodos de dinámica atómica (o molecular) (MD) y a los métodos de tipo Monte Carlo (MC). Mientras en el primero de los casos se resuelven las ecuaciones de Newton (o su correlato cuántico) se obtiene información tanto de la dinámica del sistema como de las propiedades de equilibrio, en el segundo caso (salvo

en el método de Monte Carlo cinético) sólo se obtiene información de propiedades de equilibrio a través de un muestreo de configuraciones del ensamble. Entre estos dos extremos, existen una variedad de simulaciones híbridas que contienen elementos deterministas y estocástico.

En el caso de la dinámica molecular, una propiedad promedio $\langle A \rangle_{tiempo}$, que se asocia con una propiedad observable $\langle A \rangle_{obs}$ se obtendría a partir de una ecuación como:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{obs} &\Leftrightarrow \langle A \rangle_{tiempo} = \langle A[q(t), p(t)] \rangle_{tiempo} = \langle A[\Gamma(t)] \rangle = \\ &= \lim_{\tau_{obs} \rightarrow \infty} \frac{\int_0^{\tau_{obs}} A[\Gamma(t)] dt}{\tau_{obs}} \end{aligned} \quad (73)$$

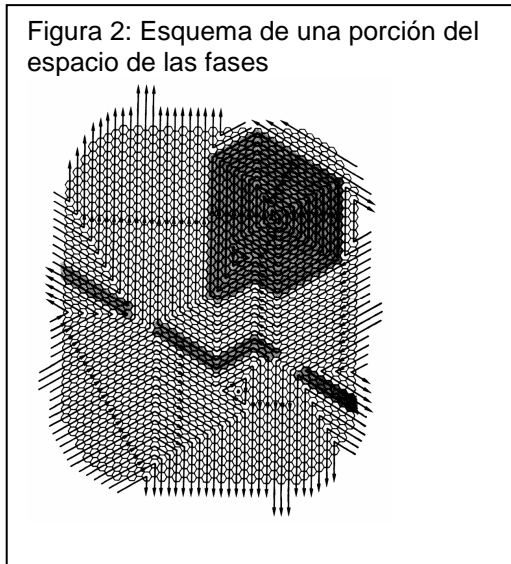
donde $[\Gamma(t)]$ representa una forma condensada de escribir un punto en el espacio de las fases $[q(t), p(t)]$, que se obtiene resolviendo las ecuaciones de Newton. Por supuesto que el número de partículas involucradas es mucho menor que el que se tiene en el experimento (del orden de 10^3 - 10^6 contra 10^{23}), y los tiempos, lejos de tender a ∞ , son del orden del nanosegundo. Sin embargo, aun con estas limitaciones y las precauciones correctas, se puede tener un importante valor predictivo.

En la integración de las ecuaciones de movimiento, sin embargo, no se usan formas como la (73), sino mas bien una expresión discreta, ya que es así como se resuelven las ecuaciones de movimiento. Así tenemos:

$$\langle A \rangle_{tiempo} = \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A[\Gamma(\tau)]}{\tau_{obs}} \quad (74)$$

donde los τ son los tiempos en los que se evalúa la propiedad A .

Concerniendo algunos de los problemas que pueden ocurrir al evaluar una propiedad a través de la dinámica, podemos ver la figura 2, donde se muestra una representación esquemática del espacio de las fases.



Cada celda representa allí un estado con coordenadas $[q(t), p(t)]$. Para hacer una analogía, se puede imaginar el movimiento como una fila india en una fiesta, que va recorriendo el espacio de las fase. Si el sistema fuese ergódico, todas las líneas que se ven deberían pertenecer a la misma trayectoria. En el dibujo se muestran trayectorias cerradas (no ergódica), donde el una simulación de MD puede arrojar resultados desastrosos por realizar un muestreo no satisfactorios. También se

muestran allí cuellos de botella, donde el sistema encuentra muy difícil el paso, a menos con ingrese allí con condiciones muy „selectas“.

Como vimos más arriba, en termodinámica estadística el valor medio de una propiedad se calcula en base a un promedio del tipo:

$$\langle A \rangle_{obs} \Leftrightarrow \langle A \rangle_{ensemble} = \sum_i A_i P_i \quad (75)$$

donde la forma de la probabilidad P_i dependía del ensamble considerado.

Al principio de esta sección escribimos algunas de las versiones cuánticas para estas probabilidades, daremos aquí sus expresiones cuasiclásicas. En el caso del ensamble canónico tenemos que reemplazar la suma sobre estados de energía de la ecuación :

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \sum_i A(E_i) P(E_i) \quad (76)$$

por una integral sobre coordenadas y momentos. Recordemos que en un sistema conservativo tenemos:

$$H(q, p) = E \quad (77)$$

por lo que el promedio ahora se obtiene de :

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \int dq dp A(q, p) P(q, p) \quad (78)$$

$$P(q, p) = \frac{\exp(-H(q, p)/kT)}{\int dq dp \exp(-H(q, p)/kT)} = \frac{\frac{1}{N!h^{3N}} \exp(-H(q, p)/kT)}{\frac{1}{N!h^{3N}} \int dq dp \exp(-H(q, p)/kT)} \quad (79)$$

El término en el denominador de (79) es lo que se denomina función de partición clásica canónica Q_{NVT} y es la que se corresponde con la suma sobre estados, eq. (1):

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dq dp \exp(-H(q, p)/kT) \quad (80)$$

El término tiene en cuenta la indistinguibilidad de las partículas, y la constante de Planck h aparece en relación con el principio de indeterminación.

Damos a continuación una breve idea de la plausibilidad de este factor.

En el caso clásico, el estado de un sistema viene dado por la posición y velocidad de la partículas, y en principio ambas variables varían continuamente entre $-\infty$ y $+\infty$. En el caso de una partícula, la función de partición será:

$$q_{clasica} = c \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H(q, p)/kT} dq dp$$

Donde c es una constante de proporcionalidad que deseamos averiguar. Podemos elegir a c de tal forma que la ecuación clásica conduzca al mismo resultado que la ecuación cuántica a temperaturas elevadas, que es cuando el sistema de energía accede a los estados de energía más altos.

Para un **oscilador armónico**:

$$q_{cuantica} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT} = e^{-\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-h\nu/kT}\right)^n = \frac{e^{-\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}}{1 - e^{-\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} q_{cuantica} = \frac{kT}{h\nu}$$

Recordando que $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$

Por otro lado

$$q_{clasica} = c \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa q^2\right)}{kT}} dq dp = c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\kappa q^2}{2kT}} dq$$

Si recordamos la integral de la gaussiana, $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$q_{clasica} = c \sqrt{\pi 2mkT} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{\kappa}} = c 2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa}} = c \frac{kT}{\nu}$$

De donde comparando con la anterior vemos que $c = \frac{1}{h}$.

Esto sugeriría que la función de partición clasica de un sistema de muchas partículas debería escribirse como:

$$Q_{clasica} = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(p,q)/kT} dq_1 dq_2 \dots dp_{3N}$$

Sin embargo, en esta integral se diferencian los estados donde la partícula 1 está en (x_1, y_1, z_1) y la partícula 2 en (x_2, y_2, z_2) del estado donde la partícula 1 está en (x_2, y_2, z_2) y la 2 en (x_1, y_1, z_1) , etc, etc, cosa que no es correcto desde el punto de vista cuántico. Por ese motivo se debe dividir por un factor extra $N!$, como se indica en la ecuación (80).

La función de partición Q_{NVT} se encuentra directamente relacionada con la energía libre de Helholtz según:

$$A = -kT \ln Q_{NVT} \quad (81)$$

Como veremos en MC, es posible obtener los promedios sin necesidad de obtener Q_{NVT} . Esto por un lado es bueno, porque nos ahorra el cálculo de la integral (80) que es una tarea descomunal para cualquier sistema de tamaño razonable. Sin embargo, eso hace que no tengamos acceso a propiedades termodinamicas a través de ecuaciones como la (81).

Para fines formales, de todos modos, la ecuación (80) se puede simplificar un poco más. Es lo más común que la función $H(q, p)$ se puede descomponer en dos partes, una que contiene los momentos, digamos una $K(p)$ y otra que contiene las coordenadas en la función de energía potencial, digamos $\nu(q)$, como viéramos mas arriba, así que la ecuación (80) se factoriza:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp \exp(-K(p)/kT) \int dq \exp(-\nu(q)/kT) \quad (82)$$

La primera de estas integrales es muy fácil de evaluar en el caso de un sistema de partículas:

$$\int dp \exp(-K(p)/kT) = \int \dots \int dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \dots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{p_{x1}^2}{2m_1} + \frac{p_{y1}^2}{2m_1} + \frac{p_{z1}^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_{xN}^2}{2m_N} + \frac{p_{yN}^2}{2m_N} + \frac{p_{zN}^2}{2m_N} \right) \right] \quad (83)$$

pues se factoriza en $3N$ integrales:

$$\int dp_i \exp \left[-\frac{p_i^2}{2m_i kT} \right] = (2\pi m_i kT)^{1/2} \quad (84)$$

y (82) queda:

$$Q_{NVT} = \frac{(2\pi m_i kT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \int dq \exp(-\nu(q)/kT) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3N/2} \int dq \exp(-\nu(q)/kT)$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \frac{\int dq \exp(-\nu(q)/kT)}{V^N}$$

(85)

donde se dividió y multiplico por V^N para que la segunda integral quede adimensional.

Definiendo la cantidad $\Lambda = (h^2 / 2\pi m_i kT)^{1/2}$ que se denomina longitud térmica de De Broglie la ecuación anterior queda:

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \frac{\int dq \exp(-\nu(q)/kT)}{V^N} = Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \quad (86)$$

la cantidad $Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}$ es lo que se denomina parte ideal, ya que correspondería a un sistema

con $\nu(q) = 0$, y la otra parte $Q_{NVT}^{ex} = \frac{\int dq \exp(-\nu(q)/kT)}{V^N}$ es lo que se denomina parte de exceso.

La integral $\int dq \exp(-\nu(q)/kT) \equiv Z_{NVT}$ es la llamada integral de configuraciones y tiene dimensiones de V^N .

Esta separación en parte ideal y de exceso, hace que todas las propiedades termodinámicas derivadas de A según la ecuación (81) se puedan separar en una parte de gas ideal y otra de configuraciones. En mecánica estadística es muy fácil evaluar propiedades de un gas ideal, y la parte configuracional se puede muestrear con los métodos de Monte Carlo que veremos. En la estrategia de MC que veremos más adelante, la simulación consistirá en mover las partículas del sistemas entre diferentes estados, con probabilidades tales que el cocientes de densidades de probabilidad satisfacen la ecuación (79). Si hacemos el cociente de densidades entre dos estados, digamos (q_1, p_1) y (q_2, p_2) vemos que tenemos:

$$\frac{P(q_1, p_1)}{P(q_2, p_2)} = \exp(-(H(q_1, p_1) - H(q_2, p_2))/kT)$$

es decir que el cociente no depende la de función de partición, sino sólo de los dos estados en cuestión. Es más, si el estado de los momentos no nos interesa, podemos integrarlos en la ecuación (79) y el cociente de densidades de las dos configuraciones es:

$$\frac{P(q_1)}{P(q_2)} = \exp(-(V(q_1) - V(q_2))/kT)$$

es decir, sólo depende de las funciones de energía potencial en los estados inicial y final!!!

En el caso del sistema isobárico-isotérmico (NPT), la función de partición es:

$$Q(N, P, T) = \sum_V \sum_{E_j} e^{-\frac{(E_j + PV)}{kT}} = \sum_V e^{-\frac{(PV)}{kT}} Q_{NVT} \quad (87)$$

En el caso cuasiclásico, la correspondiente función es:

$$Q(N, P, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int dq dp \exp(-(H + PV)/kT) \quad (88)$$

donde V_0 es algun volumen de referencia para mantener la funcion de particion adimensional.

La función termodinámica asociada con esta función de partición es la energía libre de Gibbs:

$$G = -kT \ln Q_{NPT} \quad (89)$$

Claramente, una simulación en este ensamble requerirá cambiar aparte de las coordenadas de las partículas, el volumen del sistema. No es necesario el cambio de momentos ya que se puede realizar la misma separación que vimos arriba.

En este caso, la integral de configuración será:

$$Z_{NVT} = \int dV \exp(-PV/kT) \int dq \exp(-\nu(q)/kT) \quad (89)$$

En el caso del ensamble gran canónico (μVT) habíamos visto que la densidad probabilidad era:

$$P_j(N, V, T, \mu) = \frac{e^{-\frac{E_j(N, V)}{kT}} e^{\frac{N\mu}{kT}}}{\sum_j \sum_N e^{-\frac{E_j(N, V)}{kT}} e^{\frac{N\mu}{kT}}} \quad (90)$$

donde el denominador era la función de partición cuántica. En la aproximación cuasi clásica tenemos:

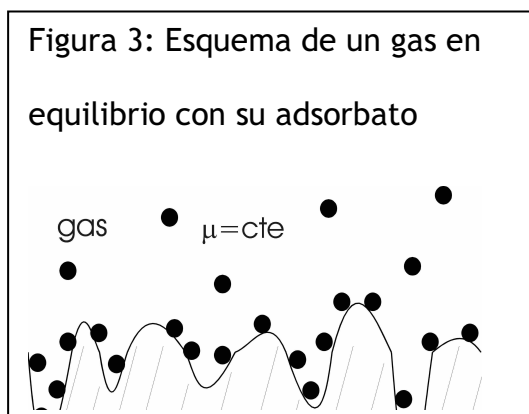
$$Q(N, V, T, \mu) = \sum_N \frac{1}{N! h^{3N}} \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \iint dq dp \exp(-(H(q, p))/kT) \quad (91)$$

Como se ve, el número de partículas en el sistema puede fluctuar y esta es una de las tareas a implementar en las simulaciones gran canónica (inserción y remoción de partículas).

En este caso, la función termodinámica relacionada con la función de partición es:

$$-PV = -kT \ln Q(N, V, T, \mu) \quad (92)$$

Este ensamble es muy útil para estudiar, por ejemplo, sistemas donde se produce adsorción de partículas. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 3.



En este caso el gas se encuentra a una presión (fugacidad) dada, lo que determina su potencial químico, y en equilibrio con su adsorbato en una superficie. En realidad, no hace falta describir todo el sistema, ya que la fase gaseosa no es particularmente interesante. En vez de eso, se le asigna a las partículas un potencial químico dado, y las mismas son creadas o destruidas de la proximidad del adsorbato con una probabilidad relacionada con la ecuación (90). En electroquímica ocurre algo semejante. En este caso el potencial aplicado a un electrodo es el que determina el potencial químico de los átomos en una superficie, y por ende la concentración (recubrimiento) de los mismos en la superficie.

De hecho se pueden crear colectivos con otras restricciones, y realizar las simulaciones correspondientes. Aquí hemos descripto los más comunes.

Promedios termodinámicos simples

En principio, independientemente del colectivo elegido, y en el límite de sistemas muy grandes, todos los ensambles deberían producir las mismas propiedades promedio. De este modo, las propiedades básicas de un sistema modelo se pueden calcular sobre un ensamble conveniente.

Las funciones de energía cinética, energía potencial y energía total se pueden calcular usando el hamiltoniano del sistema como una función de momentos y posiciones $H(q, p)$ de acuerdo a:

$$E = \langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle \quad (93)$$

La energía cinética es una función de momentos de partículas individuales, mientras que la evaluación de la energía potencial contiene efectos de más cuerpos, dependiendo de la complejidad de la función elegida.

Dado que en dinámica molecular el ensamble microcanónico juega un papel muy importante, lo discutiremos en un cierto detalle, en lo relativo a partículas esféricas. Conviene aclarar que en dinámica molecular el ensamble no sólo es NVE, sino que se conserva también el momento lineal del sistema, digamos \mathcal{P} .

Temperatura

La temperatura del sistema se encuentra relacionada con el valor medio de la energía cinética según la ecuación $\frac{3}{2} NkT = \langle K \rangle$, de modo que la temperatura del sistema se puede obtener de:

$$T = \frac{2}{3Nk} \langle K \rangle = \frac{1}{3Nk} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle \quad (94)$$

Presión

Damos aca una demostración sencilla, aunque la demostración más rigurosa, válida para condiciones de contorno periódica, es algo más compleja.

Para un sistema de N átomos, se define la cantidad, que da alguna idea de la forma del objeto del cuerpo.:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (95)$$

Derivando una vez respecto al tiempo $\frac{dI}{dt} = \sum_i^N m_i \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}$ y derivando dos veces:

$$\frac{d^2 I}{dt^2} = \sum_i^N m \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 + \sum_i^N m \left(\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \right) \cdot \mathbf{r}_i \quad (96)$$

y usando la segunda ley de Newton, $m \left(\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \right) = \mathbf{F}_i$

$$\frac{d^2 I}{dt^2} = \sum_i^N m \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 + \sum_i^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (97)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza total sobre cada partícula, tanto de las partículas que confinan al fluido en el recipiente, como las intermoleculares del gas. Tomando un promedio temporal en la ecuación (97) tenemos:

$$\left\langle \frac{d^2 I}{dt^2} \right\rangle = m \left\langle \sum_i^N \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \quad (98)$$

Si consideramos que en el transcurso del tiempo el objeto mantiene en promedio su forma, tenemos que $\left\langle \frac{d^2 I}{dt^2} \right\rangle = 0$. Por otro lado, podemos considerar a las fuerzas actuantes sobre cada partícula

como de dos orígenes: por un lado, provenientes de las paredes del recipiente, $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}$, y por otro lado, provenientes de las otras partículas del gas, \mathbf{F}_i^{nt} . La ecuación de arriba queda entonces:

$$0 = m \left\langle \sum_i^N \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \quad (99)$$

o despejando

$$-\left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = m \left\langle \sum_i^N \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \quad (100)$$

o teniendo en cuenta el principio de acción y reacción:

$$-\left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = m \left\langle \sum_i^N \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \quad (101)$$

donde $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}$ es la fuerza que la partícula i hace sobre el recipiente.

Esta ecuación se puede reordenar para tener:

$$\frac{1}{2} m \left\langle \sum_i^N \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle = \langle K \rangle = -\frac{1}{2} \left[\left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \right] \quad (102)$$

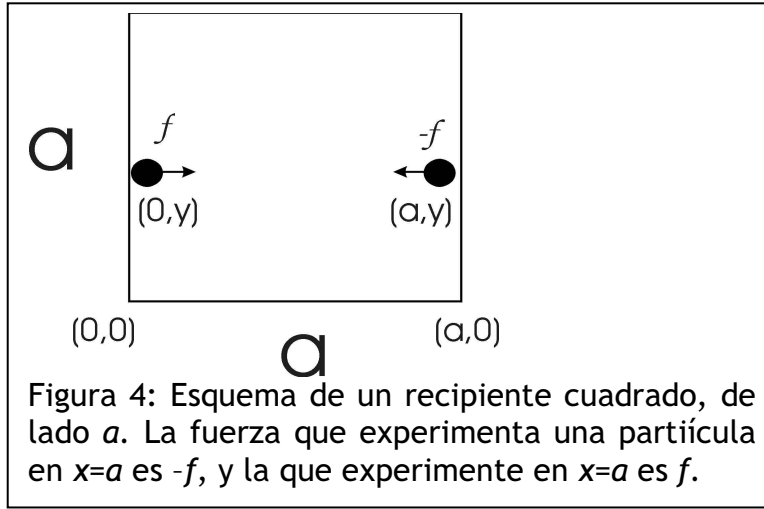
Esta ecuación se llama **Teorema de Virial Para un Sistema de Partículas**. La cantidad de la derecha se llama **Virial del Sistema**.

Suponamos por simplicidad un recipiente cúbico.

El primer miembro será:

$$\begin{aligned} -\left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle &= -\left\langle \sum_i^N F_x^i x_i + F_y^i y_i + F_z^i z_i \right\rangle = -3 \left\langle \sum_i^N F_x^i x_i \right\rangle \\ &= -3 \sum_i^N \langle F_x^i x_i \rangle \end{aligned} \quad (103)$$

Para evaluar la suma en (102), hace falta alguna consideración de tipo estadística. Para ello, vamos a considerar el promedio temporal $\langle F_x^i x_i \rangle$. Seguiremos en esta parte el tratamiento que da Alonso y Finn. Supondremos que la fuerza de las paredes actúa un tiempo muy corto sólo en las proximidades de las paredes con el valor absoluto f . Si hacemos coincidir el origen de coordenadas con uno de los vértices de la caja tenemos de acuerdo a la figura 4:



$$\langle F_x^i x_i \rangle = -f a + f 0 = -f a \quad (104)$$

Reemplazando en (103) tenemos:

$$-\left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_{\text{ext}}^i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = 3Nf a = 3F a = 3P a^3 = 3PV \quad (105)$$

donde hemos llamado F a la fuerza que ejercen todas las partículas sobre la pared, y hemos tenido en cuenta que a^3 es el volumen del recipiente. Reemplazando (105) en (102):

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \left[\left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle - 3PV \right] \quad (106)$$

de donde podemos despejar la presión para obtener:

$$P = \frac{1}{V} \left[\frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \right] \quad (107)$$

de donde se puede obtener la presión. Si reemplazamos el resultado de la ecuación (94) para $\langle K \rangle$ llegamos a:

$$PV = \left[NkT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i^N \mathbf{F}_i^{\text{nt}} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \right] \quad (108)$$

Claramente, la primera contribución en el corchete es la ideal, y la segunda es la correspondiente a las interacciones intermoleculares. Dado que el término \mathbf{F}_i^{nt} representa la acción de todas las partículas (excepto ella misma) sobre la partícula i , en el caso de interacciones aditivas de pares, esta ecuación se escribe como:

$$PV = \left[NkT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \right] \quad (109)$$

donde \mathbf{F}_{ij} indica la fuerza de la partícula j sobre la i .

Otro hecho interesante sobre esta ecuación, es que nos es de utilidad no sólo en una simulación de dinámica molecular, sino que en principio también podríamos usarla en una simulación de Monte Carlo canónica. En efecto, después de haber reemplazado la contribución cinética por el término NkT , con el sólo conocimiento de las fuerzas entre partículas y su posición nos permite el cálculo de la sumatoria.

Volviendo a (109), consideremos la suma en el bracket, que aparece como dependiente del origen de coordenadas. Primero ponemos dos veces la suma y luego permutamos índices

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \left(\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ji} \cdot \mathbf{r}_i \right) = \frac{1}{2} \left(\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_j^N \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ji} \cdot \mathbf{r}_j \right) \quad (110)$$

Pero como en una suma cualquier vale que $\sum_j^N \sum_{i \neq j}^N s_{ij} = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N s_{ij}$ (en efecto aparecen todos los términos cruzados y no los diagonales)

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \left(\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ji} \cdot \mathbf{r}_j \right) \quad (111)$$

Por otro lado, el principio de acción y reacción dice que $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$, así tendremos

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{F}_{ji} \cdot \mathbf{r}_j = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_j = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (112)$$

o si definimos $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ tendremos:

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (112b)$$

$$\text{Recordemos que aquí } \mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v_{ij} = - \left(\frac{\partial v}{\partial x_{ij}} \hat{i} + \frac{\partial v}{\partial y_{ij}} \hat{j} + \frac{\partial v}{\partial z_{ij}} \hat{k} \right)$$

Esto toma una expresión singularmente simple en el caso de potenciales centrales, donde la función $v_{ij}(r_{ij})$ es sólo función del módulo de la distancia entre las partículas, digamos r_{ij} . En este caso, tendremos:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v_{ij} = - \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_{ij}} \frac{dv}{dr_{ij}} \hat{i} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_{ij}} \frac{dv}{dr_{ij}} \hat{j} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_{ij}} \frac{dv}{dr_{ij}} \hat{k} \right) \quad (113)$$

evaluaremos una de las derivadas parciales de esta ecuación. Las otras son similares.

$$\frac{\partial r}{\partial x_{ij}} = \frac{\partial \sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2}}{\partial x_{ij}} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2}} = \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \quad (114)$$

de modo que (113) queda

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v_{ij} = - \frac{dv}{dr} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (115)$$

reemplazando ahora (115) en (112b) tenemos:

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N - \frac{dv}{dr} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (116)$$

y efectuando el producto escalar tenemos:

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N -r_{ij} \frac{dv}{dr_{ij}} \quad (117)$$

de modo que (109) queda

$$PV = \left[NkT + \frac{1}{6} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N -r_{ij} \frac{dv}{dr_{ij}} \right] \quad (118)$$

que es una expresión muy compacta y fácil de evaluar.

Todo esto que hemos deducido, en realidad no ha contemplado en realidad las condiciones de contorno periódicas, donde no hay paredes! Sin embargo se puede demostrar(Heile) que en esos

$$\text{casos es válida una expresión semejante a la (107): } P = \frac{1}{V} \left[\frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{6} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right] \quad (119)$$

que en términos de distancias interatómicas queda:

$$P = \frac{1}{V} \left[\frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{a}} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{a}_a) \right] \quad (120)$$

donde \mathbf{a} es un vector de traslación de celda (por ej. (n_1, n_2, n_3)):

Propiedades estadísticas

Hasta ahora nos hemos ocupado de propiedades mecánicas, que se pueden obtener directamente a partir de la evaluación de posiciones y momentos.

Veamos por ejemplo el potencial químico μ . En una simulación Gran Canónica, μ está fijado, y no hace falta evaluarlo, es precisamente un parámetro de la simulación.

Sin embargo, en los otros ensambles se puede evaluar a partir de algunas consideraciones. Por ejemplo, una de las formas de definir el potencial químico es:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T} \quad (121)$$

pero de la ecuación (81) tenemos

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_{MT}}{\partial N_i} \right)_{V,T} \quad (122)$$

Si evaluamos un sistema discreto, como es el caso en las simulaciones tendremos:

$$\mu_i = -kT (\ln Q_{N+1VT} - \ln Q_{MT})_{V,T} = -kT \left(\ln \frac{Q_{N+1VT}}{Q_{MT}} \right)_{V,T} \quad (123)$$

Si ahora usamos la ecuación (85) para Q , vemos que resulta:

$$\mu_i = -kT (\ln Q_{N+1VT} - \ln Q_{MT})_{V,T} = -kT \left(\ln \frac{Q_{N+1VT}}{Q_{MT}} \right)_{V,T} \quad (124)$$

donde si reemplazamos la ecuación para la función de partición (85) tenemos:

$$\mu = -kT \ln \frac{\left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \int dq^{3N+3} \exp(-\mathcal{V}(q^{3N+3})/kT)}{(N+1) \int dq^{3N} \exp(-\mathcal{V}(q^{3N})/kT)} \quad (125)$$

donde en los diferenciales hemos denotado que la integral tiene N coordenadas adicionales.

Simplificación de la ecuación de arriba lleva a:

$$\mu = -kT \ln \frac{1}{\Lambda^3 (N+1)} - kT \ln \frac{\int dq^{3N+3} \exp(-\mathcal{V}(q^{3N+3})/kT)}{\int dq^{3N} \exp(-\mathcal{V}(q^{3N})/kT)} \quad (126)$$

El primer término es una contribución ideal, mientras que el segundo contiene todas las interacciones. Si definimos como $\Delta\psi = \psi(q^{3N+3}) - \psi(q^{3N})$ a la diferencia que hay entre los dos potenciales (es decir sin y con la partículas $N+1$) y reordenando un poco tenemos:

$$\mu = -kT \ln \frac{1}{\Lambda^3(N+1)} - kT \ln \int dx_{N+1} dy_{N+1} dz_{N+1} \left\{ \frac{\int dq^{3N} [\exp(-\Delta\psi / kT)] \exp(-\psi(q^{3N}) / kT)}{\int dq^{3N} \exp(-\psi(q^{3N}) / kT)} \right\} \quad (127)$$

Si comparamos con las ecuaciones para obtención de promedios de colectivo vemos que lo que tenemos en la llave es semejante al valor medio de la cantidad $[\exp(-\Delta\psi / kT)]$, en el colectivo del sistema con N partículas. De este modo, podemos escribir:

$$\mu = -kT \ln \frac{1}{\Lambda^3(N+1)} - kT \ln \int dx_{N+1} dy_{N+1} dz_{N+1} \langle \exp(-\Delta\psi / kT) \rangle_N \quad (128)$$

Vemos así que tenemos que calcular la integral promediar sobre el promedio de la cantidad $[\exp(-\Delta\psi / kT)]$. En la práctica esto se hace así: Se lleva a cabo una simulación MC NVT con el sistema con N partículas. En intervalos frecuentes en la simulación, se genera aleatoriamente la coordenada $(x_{N+1}, y_{N+1}, z_{N+1})$ uniformemente sobre el cubo correspondiente. Para este valor, computamos $[\exp(-\Delta\psi / kT)]$. Promediando esta cantidad sobre todas las posiciones de prueba generadas, obtenemos el promedio deseado. Es decir, la partícula $N+1$ no tiene presencia física real, solamente es un artificio empleado para calcular el promedio deseado. Nunca se acepta la inserción de la nueva partícula. Esto se llama método de inserción de partícula o método de Widow(Frenkel)

Integración termodinámica

Recordemos brevemente porqué las energías libres son importantes cuando estamos interesados en determinar las estabildades relativas de diferentes fases. La segunda ley de la termodinámica dice que para un sistema cerrado con energía E , volumen V y número de partículas N , la entropía tiene un máximo cuando el sistema está en equilibrio. A partir de esta formulación de la segunda ley es simple derivar las condiciones de equilibrio para sistemas que intercambian calor, partículas o volumen con un reservorio. En particular, si un sistema está en contacto con un baño de calor, de modo que su temperatura T su volumen V y su número de partículas N están fijos, entonces su energía libre de Helmholtz $A=U-TS$ es un mínimo en equilibrio. Análogamente, para un sistema NPT , la energía libre de Gibbs $G=H-TS$ es un mínimo.

Ahora bien, si nosotros queremos saber cuáles de dos fases, digamos α y β , es estable a una dada temperatura y densidad, deberíamos comparar las energías libres de Helmholtz A_α y A_β de las dos fases. De este modo, lo mas obvio sería medir A_α y A_β por una simulación computacional. Lamentablemente, no es posible medir energías libres o entropías en una simulación, ya que estas no son simples promedios de funciones de las coordenadas del sistema. Mas bien, se relacionan con el volumen del espacio de las fase que el sistema tiene accesible. Volviendo al ejemplo de arriba, hemos visto que la energía libre de Helmholtz se relaciona con con la función de partición canónica de acuerdo a:

$$A = -kT \ln Q_{NVT} = -kT \ln \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq dp \exp(-H(q, p) / kT) \quad (129)$$

Está claro que esto no tiene la forma de un promedio simple, sino que tiene una extensión en el espacio de las fases, regulado por la forma del hamiltoniano.

Algo semejante sucede en la termodinámica macroscópica, donde el calor transferido o la presión son accesibles, pero las cantidades que mencionáramos arriba no. Sin embargo, existen una gran cantidad de ecuaciones que relacionan ambos tipos de cantidades, como por ejemplo:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = -P \quad (130)$$

$$\left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T} \right)_{V,T} = E \quad (131)$$

donde P y E son cantidades mecánicas, completamente accesibles en una simulación. Así, para calcular la energía libre de un sistema a una dada temperatura y densidad, deberíamos buscar un camino reversible en el plano V - P , que una el estado bajo consideración a un estado de energía libre conocida. El valor de la energía libre a lo largo del camino sería entonces calculado por integración termodinámica, a través de ecuaciones como las de arriba. Lamentablemente, hay pocos estados donde la energía libre es conocida. Uno de ellos es el del gas ideal. El otro es el cristal armónico a bajas temperaturas. Un buen ejemplo de integración termodinámica es el cálculo de energía libre de un líquido a través de la integración de la ecuación de estado. En este caso el estado de referencia es el gas ideal.

En las simulaciones, uno no está restringido a usar un camino físico termodinámico para la integración termodinámica. Por ejemplo, se pueden usar los parámetros del potencial como variables termodinámicas. Por ejemplo, a partir de la energía libre de un fluido de Lennard-Jones uno puede obtener la energía libre de un líquido de Stockmayer, esto es, un LJ con un dipolo puntual embebido. Para esto, consideremos un sistema de N partículas con una energía potencial de interacción ν . Supondremos que ν depende de un parámetro de acoplamiento λ tal que para $\lambda=0$, ν corresponde a la energía de potencial de referencia, y para $\lambda=1$ se tiene la energía potencial del sistema de interés. Llamemos a estos sistemas I y II respectivamente. Tenemos:

$$\nu(\lambda) = (1-\lambda)\nu_I + \lambda\nu_{II} = \nu_I + \lambda(\nu_{II} - \nu_I) \quad (132)$$

En el ejemplo que dimos arriba, el estado I es el fluido de LJ y el II el líquido de Stockmayer. La función de partición para un sistema con la energía potencial (132) es de acuerdo a la ec. (86):

$$Q_{NVT\lambda} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int dq \exp(-\nu(\lambda, q)/kT) \quad (133)$$

a partir de esta ecuación podemos obtener la derivada de la función energía libre de Helmholtz respecto de λ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{NVT} &= -kT \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT\lambda}}{\partial \lambda} \right)_{NVT} = -kT \frac{1}{Q_{NVT}} \left(\frac{\partial \ln Q_{NVT\lambda}}{\partial \lambda} \right)_{NVT} = \\ &= \frac{\int dq \left(\frac{\partial \nu(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{NVT} \exp(-\nu(\lambda, q)/kT)}{\int dq \exp(-\nu(\lambda, q)/kT)} \\ &= \left\langle \frac{\partial \nu(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \end{aligned}$$

donde $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ denota un promedio de ensamble para un sistema con una función de energía potencial $\nu(\lambda, q)$. La forma práctica de hacer esto es correr una simulación con un dado λ y a intervalos regulares calcular $\frac{\partial \nu(\lambda)}{\partial \lambda}$ numéricamente, con p. Ej. la fórmula de los tres puntos. A partir de esto, la diferencia de energía libre entre los sistemas I y II se calculará a partir de:

$$A(\lambda=1) = A(\lambda=0) + \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left\langle \frac{\partial \nu(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (135)$$

Técnicas como esta se pueden usar para calcular la diferencia en el exceso de energía libre entre moléculas semejantes, siendo muy útiles en el modelado biomolecular. Por ejemplo, uno puede el

efecto de una sustitución química en la fuerza de enlace de una molécula a una enzima. En tales situaciones, la integración termodinámica permitiría el reemplazo gradual de una parte de la molécula por otro componente (p.ej. la sustitución de un H por un grupo amino). Hemos visto esto aplicado a MC, pero también se han diseñado métodos semejantes para dinámica molecular (Frenkel)

Fluctuaciones

Los parámetros no fijados en una simulación pueden fluctuar (p.ej. la presión en una simulación MC canónica), y estas fluctuaciones están a menudo relacionadas con derivadas termodinámicas. Una forma de cuantificar esto es a través de la desviación cuadrática media:

$$\sigma^2(\mathcal{A}) = \left\langle \left(\mathcal{A} - \langle \mathcal{A} \rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle \mathcal{A}^2 - 2\mathcal{A} \langle \mathcal{A} \rangle + \langle \mathcal{A} \rangle^2 \right\rangle = \left\langle \mathcal{A}^2 \right\rangle - \left\langle 2\mathcal{A} \langle \mathcal{A} \rangle \right\rangle + \left\langle \langle \mathcal{A} \rangle^2 \right\rangle \quad (136)$$

pero como $\langle \mathcal{A} \rangle$ es una constante nos queda:

$$\sigma^2(\mathcal{A}) = \left\langle \mathcal{A}^2 \right\rangle - 2\langle \mathcal{A} \rangle \langle \mathcal{A} \rangle + \langle \mathcal{A} \rangle^2 = \left\langle \mathcal{A}^2 \right\rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2 \quad (137)$$

Vamos a ver ahora cómo las fluctuaciones se relacionan con algunas cantidades termodinámicas conocidas.

Tomemos la expresión para el valor medio de la energía en el ensamble canónico:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}}} \quad (138)$$

de donde obtenemos

$$\langle E \rangle \sum_i e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} = \sum_i E_i e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} \quad (139)$$

Allí podemos derivar m.a.m respecto de la temperatura para tener:

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} \sum_i e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} + \langle E \rangle \sum_i \left(\frac{E_i(N,V)}{kT^2} \right) e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} = \sum_i E_i(N,V) \left(\frac{E_i(N,V)}{kT^2} \right) e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} \quad (140)$$

Teniendo ahora en cuenta que $\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V}$ es la capacidad calorífica a volúmen constante C_V y que

$$\sum_i e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} = Q_{NVT} \text{ nos queda:}$$

$$C_V Q_{NVT} + \langle E \rangle \sum_i \left(\frac{E_i(N,V)}{kT^2} \right) e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} = \frac{1}{kT^2} \sum_i (E_i(N,V))^2 e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}} \quad (141)$$

y reordenando:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{kT^2} \frac{\sum_i (E_i(N,V))^2 e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}}}{Q_{NVT}} - \langle E \rangle \frac{1}{kT^2} \frac{\sum_i E_i(N,V) e^{-\frac{E_i(N,V)}{kT}}}{Q_{NVT}} = \\ &= \frac{1}{kT^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) = \frac{\sigma^2(E)}{kT^2} \end{aligned} \quad (142)$$

De modo que la capacidad calorífica a volúmen constante está relacionada con las fluctuaciones de la energía en el ensamble canónico.

Por otra parte, si hacemos el cociente:

$$\frac{\sigma(E)_{NVT}}{\langle E \rangle} = \frac{(kT^2 C_V)^{1/2}}{\langle E \rangle} = \frac{O(N^{1/2})}{O(N)} = O(N^{-1/2}) \quad (143)$$

donde hemos usado el hecho de que tanto C_V como $\langle E \rangle$ son propiedades extensivas. De modo que la desviación estándar de la distribución de probabilidad de energía en un sistema masivo es del orden de 10^{-10} , sumamente pequeña. Esta situación es por supuesto muy diferentes en sistemas nanoscópicos, donde $N = O(10^2 - 10^3)$

Algunas otras fluctuaciones de interés son las del volumen en el ensamble NPT , que está relacionada con la compresibilidad isotérmica κ :

$$\sigma^2(V)_{NPT} = \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle = V k T \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \right) = V k T \kappa$$

algo parecido ocurre con las fluctuaciones en el número de partículas en el ensamble Gran Canónico:

$$\sigma^2(N)_{\mu T} = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{N^2}{V} k T \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \right) = \frac{N^2}{V} k T \kappa$$

Otras cantidades obtenibles a partir de fluctuaciones se pueden consultar en el libro de Allen.