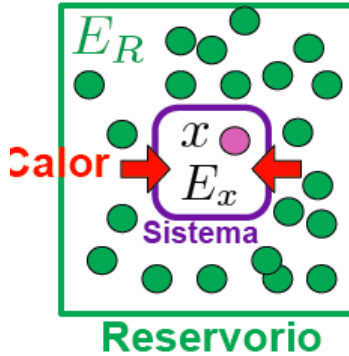


Taller Ensamble Canónico y Difusión

1. La distribución de Maxwell-Boltzmann en 2 dimensiones



Considere un sistema compuesto de una molécula de Helio en dos dimensiones, en contacto con un baño térmico cualquiera a temperatura T (Por ejemplo, el resto del gas ideal).

a) Halle la distribución de probabilidad de v_x , la componente x de la velocidad de la molécula.

b) Halle la distribución de probabilidad de la magnitud v de la velocidad.

El programa Gas2D_datos.cpp simula las colisiones elásticas de $N = 25$ partículas esféricas que inician todos con la misma velocidad inicial v_0 . Luego de algún tiempo (digamos $t=2$), el sistema estará ya en equilibrio termodinámico, y las velocidades de las partículas tendrán la distribución de Maxwell Boltzmann. Para hallar el valor de temperatura, recuerde que en el ensamble microcanónico $E = \frac{(2N-1)}{2} k_B T$, por lo tanto use una temperatura igual a $k_B T = \frac{2E}{2N-1}$, con $E = N \frac{1}{2} m v_0^2$, donde v_0 es la velocidad inicial de las partículas. Con este programa,

c) Construya el histograma de v_x haga una imagen que lo superponga sobre la distribución deducida en el punto b). Además, calcule la desviación estándar de los valores de velocidad v_x y compárelo con el valor esperado $\sigma_v = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$.

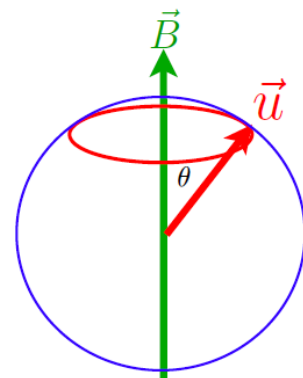
d) Construya el histograma de v (la magnitud de la velocidad de cada molécula) y compárelo con distribución deducida en el punto c). Además, calcule de la distribución teórica el valor promedio $\langle v \rangle$ de las magnitudes de la velocidad, y compárelo con el promedio de los valores numéricos que obtiene.

2. Magnetización Paramagnética

Considere un dipolo magnético \vec{u} inmerso en un campo magnético \vec{B} , orientado en dirección z , y en equilibrio con un baño térmico a temperatura T . La energía potencial del sistema es

$$V = -\vec{u} \cdot \vec{B} = -uB \cos \theta$$

donde θ es el ángulo que forma el dipolo con el eje z . Todos los estados de orientación del dipolo forman una esfera, como se muestra en la figura.



a) Calcule la función de partición Z como

$$Z = \int_{\text{esfera}} e^{-\beta E} d\Omega = \frac{1}{u^2} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} e^{\beta B u \cos \theta} u^2 \sin \theta d\theta d\phi :$$

, en cuyo cálculo hemos preferido sumar sobre ángulos sólidos (o, lo que es lo mismo, dividir por u^2) para mantener Z adimensional.

b) Muestre que la distribución de probabilidad $p(u_z)$ con que se mide la componente u_z del dipolo en dirección z es

$$p(u_z) du_z = \frac{2\pi}{uZ} e^{\beta B u_z} du_z ,$$

c) Demuestre que

$$\langle u_z \rangle = \int_{-u}^u u_z p(u_z) du_z = \frac{2\pi}{uB} \frac{\int_{-u}^u u_z e^{\beta B u_z} du_z}{\int_{-u}^u p(u_z) du_z} = u \left[\text{ctgh}(x) - \frac{1}{x} \right],$$

con $x = uB/k_B T$.

d) Ahora haga un programa que genere al azar estados del dipolo \vec{u} uniformemente distribuidos sobre la esfera. Esto se logra de manera muy sencilla en coordenadas cilíndricas (r, θ, z) , fijando $r = u$ y escogiendo θ al azar uniformemente distribuido entre $\theta \in (0, 2\pi)$ y z uniformemente distribuido entre $z \in (-u, u)$. Por lo tanto, basta con generar u_z uniformemente distribuido en el intervalo $u_z \in (-u, u)$. Asuma $\|\vec{u}\| = 2$ y $B = 10$ y tome un número de muestras $N = 10000$ muestras para cada temperatura (es decir, para cada valor de x).

Con los puntos generados, estime por Monte Carlo las dos integrales que aparecen en el literal c), así:

$$\int_{-u}^u u_z e^{\beta B u_z} du_z \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_{z,i} e^{\beta B u_{z,i}}$$

$$Z = \int_{-u}^u e^{\beta B u_z} du_z \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{\beta B u_{z,i}}$$

, y estime a partir de ellas el valor de $\langle u_z \rangle$. Grafique $\langle u_z \rangle$. En función de x para $0.1 \leq x < 4.0$ en pasos de 0.1 y compare con la curva teórica que se obtiene en el literal c).

3. El Modelo de Ising Canónico (Por matrices de transferencia)

Considere un modelo de Ising unidimensional con condiciones de frontera periódicas, como el que se muestra en la figura.

$s_i = \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases}$

$s_N = s_0$

$$E = \sum_{i=0}^{N-1} \mathcal{H}_0(s_i, s_{i+1})$$

con

$$\mathcal{H}_0(s_i, s_{i+1}) = -J s_i s_{i+1}$$

$$= \begin{cases} -J & \text{si } \downarrow\downarrow \text{ o } \uparrow\uparrow \\ J & \text{si } \downarrow\uparrow \text{ o } \uparrow\downarrow \end{cases}$$

a) Escriba la función de partición del sistema como

$$\mathcal{Z} = \sum_{s_0, s_1, \dots, s_{N-1}} \exp \left[-\beta \sum_{i=0}^{N-1} \mathcal{H}_0(s_i, s_{i+1}) \right] = \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=0}^{N-1} \exp[-\beta \mathcal{H}_0(s_i, s_{i+1})]$$

Como cada espín s_i puede tomar dos valores, el término $\exp[-\beta \mathcal{H}_0(s_i, s_{i+1})]$ puede tomar cuatro valores, que podemos organizar en una matriz de transferencia

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} e^{-\beta \mathcal{H}_0(1,1)} & e^{-\beta \mathcal{H}_0(1,-1)} \\ e^{-\beta \mathcal{H}_0(-1,1)} & e^{-\beta \mathcal{H}_0(-1,-1)} \end{pmatrix}$$

b) Demuestre que $\mathcal{Z} = \text{Tr}(\mathbb{T}^N)$ (Ayuda: comience expresando en fórmulas qué es $(\mathbb{T}^2)_{i,j}$, $(\mathbb{T}^3)_{i,j}$, ... y así sucesivamente, y finalmente recuerde que $s_N = s_0$).

Como \mathbb{T} es simétrica y positiva, se puede diagonalizar:

$$\mathbb{U}^{-1} \mathbb{T} \mathbb{U} = \lambda = \begin{pmatrix} \lambda_0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 \end{pmatrix} \quad \text{con } \lambda_0, \lambda_1 \quad \text{los valores propios de } \mathbb{T} \\ \lambda_0 \geq \lambda_1$$

c) Como la traza es invariante bajo transformaciones unitarias ($\text{Tr}(\mathbb{T}^N) = \text{Tr}(\mathbb{U}^{-1} \mathbb{T}^N \mathbb{U})$), demuestre que $\mathcal{Z} = \text{Tr}(\lambda^N) = \lambda_0^N + \lambda_1^N$. (Ayuda, inserte 1s)

d) Como en nuestro caso particular

$$\mathbb{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J} \end{pmatrix}$$

, halle los valores propios de la matriz y use el resultado anterior para encontrar que la función de partición del sistema es

$$\mathcal{Z} = 2^N [\cosh^N(\beta J) + \sinh^N(\beta J)]$$

e) Muestre que la energía libre por sitio, $f = F/N$ se puede escribir como

$$f = -\frac{k_B T}{N} \ln \left\{ \lambda_0^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^N \right] \right\}$$

, que en el límite $N \rightarrow \infty$ se convierte en

$$f \approx -k_B T \ln \lambda_0$$

e) A partir del resultado anterior, deduzca que en este límite la energía por sitio es

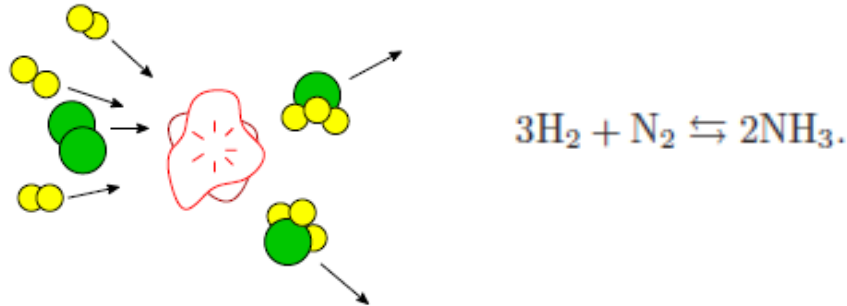
$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f) = -J \tanh(\beta J)$$

, que coincide con el valor encontrado en el caso microcanónico.

f) El programa de computador Ising1DporMetropolis.cpp calcula el valor de la energía promedio $\langle E \rangle$ para una temperatura dada usando el método de muestreo de Metrópolis. Utilícelo para graficar $\langle E \rangle$ vs. T , y compare los valores numéricos contra la expresión teórica.

4. Equilibrio Químico y ratas de reacción (Sethna, sección 5.6)

Considere la reacción química reversible en la que una molécula de nitrógeno y tres de hidrógeno en estado gaseoso colisionan para formar dos moléculas de amoníaco, también en estado gaseoso,



La reacción hacia adelante (*Forward*) ocurre a una tasa proporcional a la probabilidad de encontrar tres moléculas de hidrógeno y una de nitrógeno, es decir igual a $K_F [N_2] [H_2]^3$, donde los corchetes cuadrados indican concentraciones. De igual manera, la reacción reversa (*Backward*) ocurre con una tasa $K_B [NH_3]^2$. En equilibrio, las dos reacciones ocurren con tasas iguales, de donde

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K_{eq}(T)$$

lo que se conoce en química como la *ley de acción de masas*, con $K_{eq} = K_F/K_B$. El objetivo de este ejercicio es deducir la ley a partir del ensamble canónico clásico.

- A. Considere la energía libre de Helmholtz del sistema, $F = F(T, V, N_{H_2}, N_{N_2}, N_{NH_3})$. Cuando ocurre la reacción, la energía libre cambia en

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial N_{H_2}} \Delta N_{H_2} + \frac{\partial F}{\partial N_{N_2}} \Delta N_{N_2} + \frac{\partial F}{\partial N_{NH_3}} \Delta N_{NH_3} ,$$

donde $\frac{\partial F}{\partial N_C} = \mu_C$ es el potencial químico de la especie química C . Como en equilibrio $\Delta F = 0$, justifique por qué en equilibrio

$$-3\mu_{H_2} - \mu_{N_2} + 2\mu_{NH_3} = 0 .$$

- B. La energía libre de un gas ideal de moléculas de la especie química C es

$$F(T, V, N_C) = N_C k_B T \left[\log \left(\left(\frac{N_C}{V} \right) \lambda_{T,C}^3 \right) - 1 \right] + N_C F_0 ,$$

donde F_0 es la energía libre de la molécula, que da cuenta tanto del valor de energía de su estado base E_0 como de sus modos rotacionales. Para las moléculas diatómicas, como H_2 o N_2 , $F_0 = E_0 - k_B T \log(IT/h^2)$, donde I es el momento de inercia; mientras que una molécula de tres átomos, como NH_3 , tiene $F_0 = E_0 - k_B T \log(\sqrt{8\pi T^3 I_1 I_2 I_3}/3h^3)$. Muestre que el potencial químico μ_C de la especie C está dado por

$$\mu(T, V, N_C) = \frac{\partial F}{\partial N_C} = k_B T \log \left(\frac{N_C}{V} \right) + 3k_B T \log \lambda_{T,C} + F_0 ,$$

- C. Deduzca a partir de los dos resultados anteriores la ley de acción de masas,

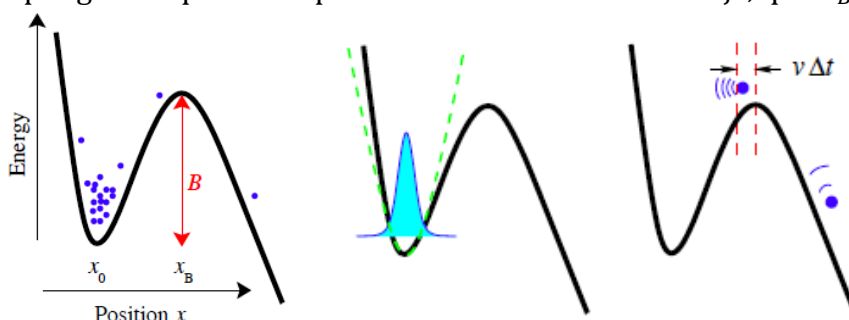
$$\frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]} = K_{eq} , \quad K_{eq} = K_0 \exp(-\Delta F_{net}/k_B T)$$

donde $K_0 = \frac{\lambda_{T,H_2}^9 \lambda_{T,N_2}^3}{\lambda_{T,N_3}^6} \propto \frac{1}{T^3}$ y $\Delta F_{net} = -3F_0^{H_2} - F_0^{N_2} + 2F_0^{NH_3}$.

Con suma frecuencia, tanto la variación de K_0 como el efecto de los términos rotacionales son despreciables, comparados con la dependencia exponencial $K_{eq} \propto \exp(-\Delta E_{net})$ con la diferencia entre los niveles de energía del estado base de las moléculas participantes en la reacción, ΔE_{net} , que para la reacción de síntesis de nuestro ejemplo es $\Delta E_{net} = 94.4 \text{ kJ/mol}$.

5. Deducción de la Ley de Arrhenius (Sethna, ejercicio 6.11)

Considere un sistema con una energía potencial que cambia con la coordenada de reacción X como una función $U(X)$ que presenta un mínimo en $X=X_0$ con $U(X_0)=0$ y una barrera de potencial de altura $U(X_B)=B$, que los átomos deben cruzar para escapar. Supongamos que la temperatura del sistema es tan baja, que $k_B T \ll B$.



Para calcular la rata a la cual los átomos escapan, vamos a suponer que (1) los átomos que superan la barrera no se devuelven al pozo de potencial, que (2) los átomos en el fondo del pozo están en equilibrio, y que (3) las partículas en la cima de la barrera están en equilibrio con las que se encuentran en el fondo del pozo.

- ¿Cuál es la razón $P(X_B)/P(X_0)$ entre las densidades de probabilidad de estar justo en la barrera y estar en el fondo del pozo? (**Ayuda:** recuerde que la distribución de Boltzmann es $P(X) \propto \exp(-\frac{E_x}{k_B T})$).
- Como la mayoría de las partículas están en el fondo del pozo, éste lo podemos aproximar por un potencial armónico, $U(X) \approx \frac{1}{2} M \omega^2 (X - X_0)^2$, donde M es la masa del átomo y ω es la frecuencia de pequeñas oscilaciones en el fondo del pozo. Bajo esta aproximación, ¿Cuál es la densidad de probabilidad de $P(X_0)$ de hallar el átomo justo en el fondo del pozo? (**Ayuda:** recuerde que la distribución gaussiana es $P(X) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{X-X_0}{\sigma}\right)^2\right]$).
- Juntando los dos puntos anteriores, podemos estimar $P(X_B)$ de hallar el átomo en la barrera, pero la rata de escape también depende de la velocidad con la que el átomo escapa, pues los átomos rápidos contribuyen más al flujo que los átomos lentos. Como la energía total es la suma de las energías cinética y potencial, la probabilidad de Boltzmann factoriza en dos, y la distribución de velocidades es la de Maxwell-Boltzmann,

$$P(V) = 1/\sqrt{2\pi k_B T/M} \exp(-\frac{1}{2} \frac{MV^2}{k_B T}).$$

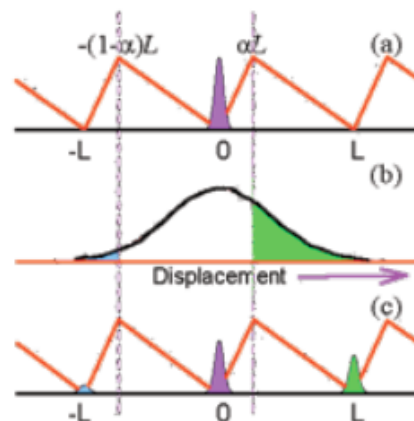
Con esto en mente, escriba una densidad de probabilidad conjunta $P(X_B)P(V)$ e integre la velocidad entre 0 e ∞ para hallar una rata de decaimiento de la forma

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-B/k_B T) ,$$

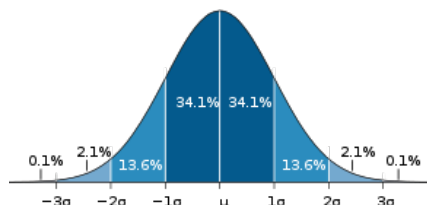
y diga cuál es la forma precisa de Γ_0 (Ayuda: $\int_0^\infty x \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}x^2\right) dx = \sigma^2$).

6. Un Motor por Ratchet

Considere un conjunto de partículas en suspensión que difunden en un líquido y que sienten además la acción de un potencial diente de sierra que se enciende por 5 segundos y se apaga por 5 segundos. Asuma que al final del periodo encendido todas las partículas se encuentran en el fondo de los pozos de potencial, en los puntos $x=-30,0,30$, milímetros ($L=30\text{mm}$). A partir de cada uno de esos puntos, el potencial de diente de sierra se extiende en rampas 20 milímetros a la izquierda y 10 milímetros a la derecha, como muestra la figura. Cuando el potencial se apaga, las partículas difunden libremente con una constante de difusión $D=10\text{ mm}^2/\text{s}$.



- Calcule la fracción de las partículas que estaban en la posición $x=0$ que alcanzan a superar al final de los 5 segundos de difusión libre el lugar donde aparecerá el pico del diente de sierra en $x=10\text{mm}$. Estas son las partículas que avanzan de $x=0$ a $x=30\text{mm}$ al final del ciclo.
- Calcule la fracción de las partículas que estaban en la posición $x=0$ que alcanzan a superar al final de los 5 segundos de difusión libre el lugar donde aparecerá el pico del diente de sierra en $x=-20\text{mm}$. Estas son las partículas que retroceden de $x=0$ a $x=-30\text{mm}$ al final del ciclo.
- Basado en los resultados anteriores, calcule cuál es la velocidad media con que las partículas avanzan.



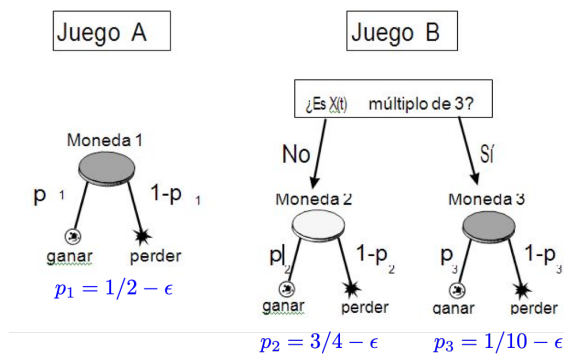
7. La Paradoja de Parrondo

Considere que Ud. se encuentra en un casino, jugando a dos juegos de azar diferentes. Cada vez que Ud. gana, su capital X se incrementa en 1, y cada vez que pierde X se decrementa en 1.

En el juego A usted apuesta a que sale cara en una moneda que está un poco cargada. En realidad, se genera un número al azar entre 0 y 1, y si el número es menor que $1/2 - \epsilon$ (con $\epsilon = 0.005$), Ud. gana, y de lo contrario, pierde.



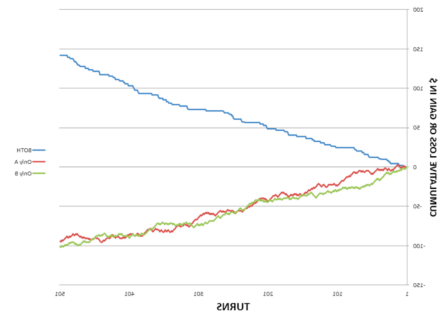
Juan Manuel R. Parrondo



En el juego B se tienen dos monedas: una cargada a su favor (donde usted gana con probabilidad $3/4 - \epsilon$) y otra en contra (donde usted gana con probabilidad $1/10 - \epsilon$). Con qué moneda se juega depende de cuánto dinero X tenga usted en ese momento. Si X es divisible por 3, juega con la moneda cargada en su contra. De lo contrario, juega con la moneda cargada a su favor.

La paradoja consiste en lo siguiente: Si Ud. juega siempre el juego A, su dinero, en promedio, se reducirá progresivamente. Si Ud. juega siempre el juego B, pasa lo mismo. Pero si Ud. juega dos veces AA y luego dos veces BB, y sigue así (AABBAABB...) a la larga Ud. aumenta su capital. Esta es la paradoja de Parrondo.

- a) Haga un programa que corrobore numéricamente la paradoja de Parrondo. Recuerde que en cada caso (jugar sólo A, jugar sólo B o jugar AABBAABB...) debe correr muchas simulaciones y promediar para cada instante los resultados de todas esas simulaciones.



8. Mercados de Valores

Los mercados de valores son buenas aproximaciones de caminos aleatorios. Como ejemplo, tomemos el índice Standard&Poor500, que suma los precios de 500 grandes compañías de Estados Unidos. En el archivo *SandPConstantDollars.xlsx* encuentra N líneas de datos de este índice, donde cada línea representa un día laboral: la primera columna enumera el día, y la segunda muestra el precio del índice, $SP(t)$, en ese día.

- a) Dibuje el índice de precios en función del tiempo. Dese cuenta del desplome que ocurre alrededor del año 2000, que bien pudo estar relacionado con el ataque terrorista del 11 de septiembre de 2001 (día 6903 en la lista). *Nota: la hipótesis es que los cambios pequeños son aleatorios, pero que los cambios muy grandes son provocados por eventos externos.*
- b) Por medio de un programa de computador, o utilizando una tabla Excel, calcule la ganancia porcentual semanal para cada día t entre $t=0$ y $t=N-5$, dada como

$$P_5(t) = 100 \frac{SP(t+5) - SP(t)}{SP(t)}$$

Haga un histograma de estos valores. Calcule el valor medio, \bar{P}_5 , y la desviación estándar de ese histograma, que también se conoce como la volatilidad,

$$v_5 = \sqrt{\frac{1}{N-5} \sum_{t=0}^{N-5} (P_5(t) - \bar{P}_5)^2}$$

Trace una gaussiana con esos valores de valor medio y desviación estándar, y mire qué tan bien se ajusta al histograma que construyó. ¿Qué porcentaje de los datos en el histograma corresponden a una ganancia, luego de 5 días (es decir, a una semana laboral)?

- c) Si repite el mismo procedimiento con cambios anuales, en vez de semanales (un año corresponde a 252 días laborales), ¿Cuál es el valor medio de la ganancia porcentual, \bar{P}_{252} ? ¿Cuál es la volatilidad anual, v_{252} ? ¿Qué porcentaje de los datos corresponden a una ganancia, luego de un año?
- d) Los matemáticos financieros siempre están interesados en las desviaciones del comportamiento esperado. Tome nuevamente su lista de ganancias porcentuales semanales, $P_5(t)$, résteles el valor medio, \bar{P}_5 , y grafique el histograma de los datos resultantes. Siempre sucede que los datos muy grandes en magnitud son muy escasos, así que sólo tome un intervalo de valores positivos y negativos para los cuales tenga buena estadística (al menos cinco valores en cada división del histograma). Luego, grafique la parte del histograma que tomó en un diagrama log-lineal (el eje y, logarítmico, y el eje x, lineal). De esta forma, una gaussiana se ve como una parábola. ¿Cómo se desvía el histograma de la parábola? ¿Por encima ó por debajo? Busque en Internet qué son colas de Levy (*Levy tails*, en inglés), y presente algo sobre los procesos que las generan y sus aplicaciones.