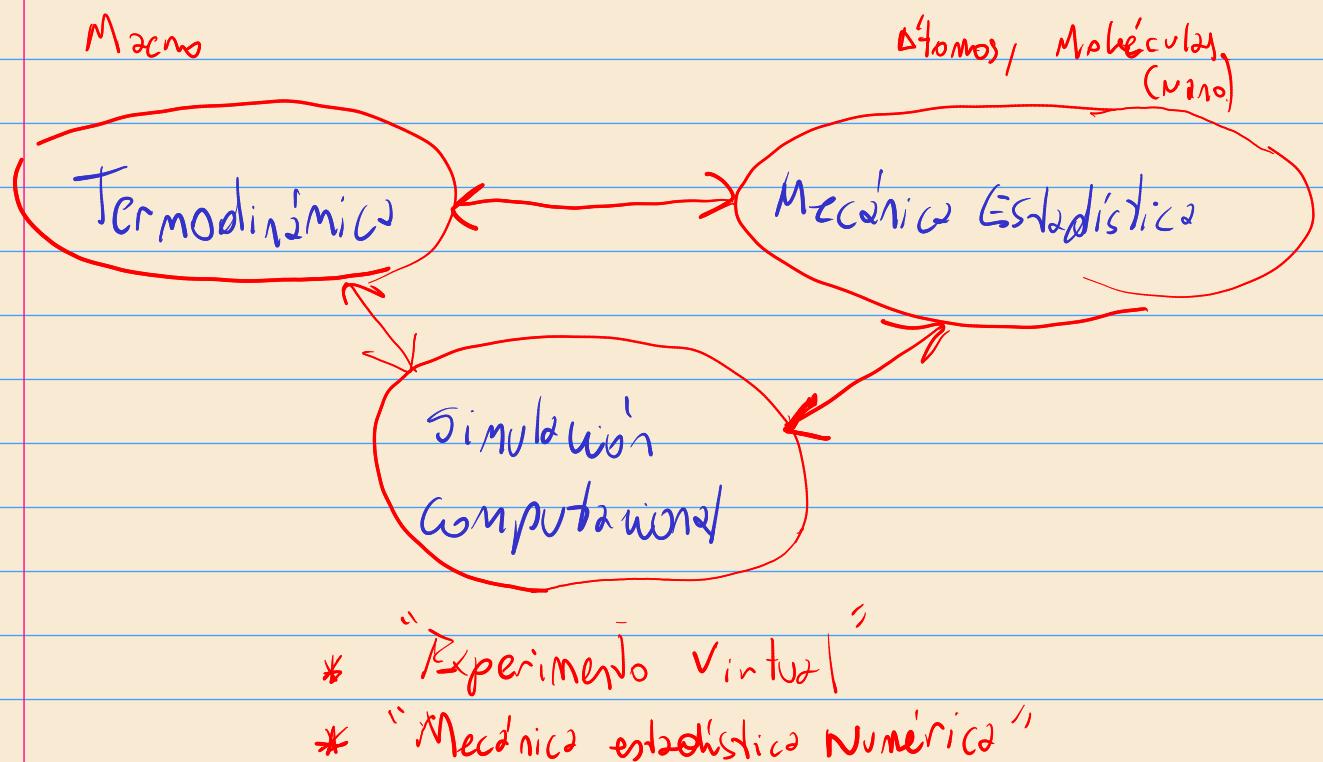
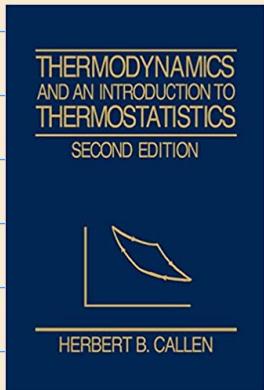


Clase 1, 2025

Termodinámica en relación otras áreas de la materia



Bibliografía: H. B. Callen



Muy interesante si quieren profundizar en termodinámica

Termodinámica

TERMODINÁMICA

- * No hay ley microscópica (No hay Hamiltonianos ó Leyes de Maxwell)
- * Se aplica a todos los problemas macroscópicos. Es general.
- * Establece límites permitidos en los procesos físicos (Inequidades)
- * Relaciona cantidades macroscópicas

Simetría de las
Leyes Físicas

Propiedades
macroscópicas

- * Existen $\sim 10^{23}$ coordenadas que no aportan al comportamiento macroscópico del sistema.
- * Sólo unas pocos \rightarrow "Variables Termodinámicas"

Mediciones Macroscópicas

medián

$$A = \langle\langle A \rangle\rangle_t$$

- * Largas en escalas características de los átomos y moléculas
- * Poca "resolución" a escala atómica

- * Sólo algunas combinaciones de los grados de libertad del sistema son independientes del tiempo \Rightarrow observables macroscópicamente

Buenos "candidatos" a variable termodinámica:

* Las variables conservadas ($E, \vec{p}_{tot}, \vec{L}_{tot}$)

 Volumen (V): Modo Normal de mayor longitud de onda.

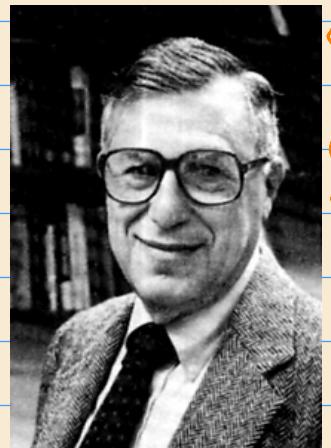
* Otras

Tiene frecuencia ω_{vo}

ver Callen

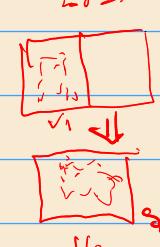
 Trabajo (W): Mayoría de modos escindidos del sistema de almacenamiento de energía
Trabajo mecánico.

 Cálor (Q): transferencia de energía vía modos ocultos



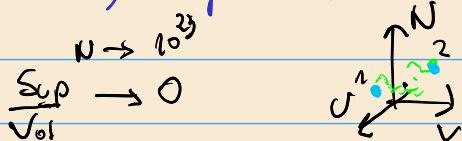
La Termodinámica en Postulados

Postulado I: Existen estados particulares que llamaremos de equilibrio que se caracterizan completamente a nivel macroscópico por U, V, N_i (variables termodinámicas extensivas)



Herbert Callen

Postulado II: Existe una función $S = S(U, V, N_i)$ (función de las variables extensivas) de un sistema compuesto, definida en los estados de equilibrio tal que al retirar un vínculo del sistema, los parámetros extensivos evolucionan máximo modo S .



$$S = S_1 + S_2 + \dots$$

Postulado III: La S de un sistema compuesto es aditiva sobre los sub sistemas que lo componen ($S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$). S es además continua, diferenciable y monótona creciente de la energía U .

$$S_1 + S_2$$

$$S_1 \quad S_2$$

Corolario 1: S es homogénea de primer orden en los parámetros extensivos $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda^r S(U, V, N_1, \dots, N_r)$

(Postulado III) Corolario 2: Como S es continua, diferenciable y monótona/creciente, puede invertirse la relación entre S , U

\Rightarrow tenemos versiones alternativas de la relación fundamental o ecuación fundamental

Rep. U

Rep. S

$$S = S(U, V, N) \longleftrightarrow U = U(S, V, N)$$

* Maximizar S es equivalente a minimizar U relación explícita
no se da de forma

Postulado IV. La S de cualquier sistema se hace 0 en el estado para el cual

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} = 0 \quad \text{Es decir a } T=0!$$

* S , a diferencia de U , tiene el 0 definido únicamente: $S(T=0)=0$

Parámetros Extensivos e Intensivos

A \rightarrow B

* Queremos analizar procesos \Rightarrow cambios asociados a los parámetros extensivos

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tasas de cambio de los} \\ \text{parámetros extensivos} \end{array} \right\} = \left\{ \text{Parámetros Intensivos: } (P, T, \mu) \right\}$$

$$U = U(S, V, N)$$

Representación U :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} = T \quad ; \quad \left. \frac{-\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} = P \quad ; \quad \mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S, V}$$

Rep. S

$$\Rightarrow dU = T dS - P dV + \mu dN + \dots \quad (\sim 1^{\text{ra}} \text{ Ley Termodinámica})$$

Representación S :

$$S = S(U, V, N)$$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} ; \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} ; \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_U$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Ecaciones de Estado

$$\text{Rep. U} \rightarrow U = U(S, V, N)$$

* $T, P, \mu \rightarrow$ Son funciones de los parámetros extensivos

$$\begin{cases} T = T(S, V, N) \\ P = P(S, V, N) \\ \mu = \mu(S, V, N) \end{cases}$$

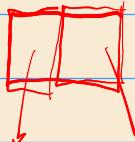
Ecaciones de estado:

Intensivos = Intensivos (Extensivos)

* Relación fundamental \rightarrow Es homogénea de 1er orden

\Rightarrow Las ecuaciones de estado son homogéneas de grado 0.

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\lambda^0}{1} T(S, V, N)$$



* La T es la misma en todos los zonas del sistema

$$T_{1, N_1, P} = T_{2, N_2, P}$$

* En la descripción termodinámica de un sistema hay que elegir una representación: U, S son variables dependientes \Rightarrow

La relación fundamental es

$$\xrightarrow{\circ}$$

$$U = U(S, V, N)$$

u nica las dos!

$$\downarrow \quad \quad \quad S = S(U, V, N)$$

* Es importante elegir la representación "conveniente" para un dado problema termodinámico. Dependrá de la información disponible.

Ecación de Gibbs - Duhem

* Los parámetros intensivos no son todos independientes entre si.

* Existe una relación entre ellos \rightarrow Ec. de Gibbs - Duhem

Ejemplo: Sistema de una sola componente

Relación de Gibbs-Duhem $SdT - Vdp + Ndw = 0$

$$\Rightarrow dw = -s dT + v dp$$

$s = \frac{S}{N}$ $v = \frac{V}{N}$

* La ec. de Gibbs-Duhem se integra \Rightarrow conocemos las ec.s de Estado

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Número de Parámetros intensivos} \\ \text{independientes} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{grados de libertad} \\ \text{termodinámicos de un sistema} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \text{sistema de } r \text{ componentes} \right\} \Rightarrow \left\{ (r+1) \text{ grados de libertad termodinámicos} \right\}$$

Ejemplo: Si tenemos una ecuación fundamental $U = U(s, v, N)$

hay:

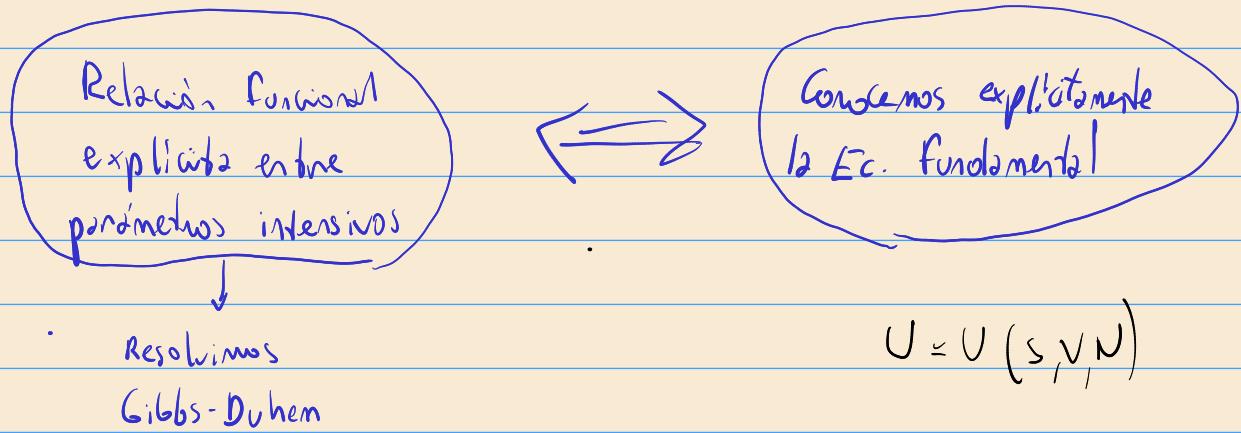
- * 3 parámetros extensivos independientes
- * 3 ecuaciones de estado
- * 3 parámetros intensivos
- * Serán función de sólo $(3-1)^2$ variables *

$$\begin{cases} T = T(s, v, N) \\ P = P(s, v, N) \\ \mu = \mu(s, v, N) \end{cases}$$

* La eliminación de las t variables de las $t+1$ ecuaciones de estado nos dará la relación entre parámetros intensivos. \Rightarrow Gibbs - Duhem

* Salvo del hecho que los p_k intensivos son homogéneos de grado 0

* P_k homogéneos de grado 0: $T(\lambda s, \lambda v, \lambda N) = \lambda T(s, v, N)$
 si tomamos $\lambda = \frac{1}{N}$ (o cualquier otro extensivo en función de N!)
 $\Rightarrow T\left(\frac{s}{N}, \frac{v}{N}, 1\right) = T(s, v, N) \Rightarrow T$ es función suelta de s/N y v/N



Ejemplo: Gas ideal

Ec. de Estado * $PV = Nk_B T$

$P = P(v, N)$

Energía interna * $U = \frac{3}{2} Nk_B T$

$T = T(v, N)$

(Teorema de equipartición

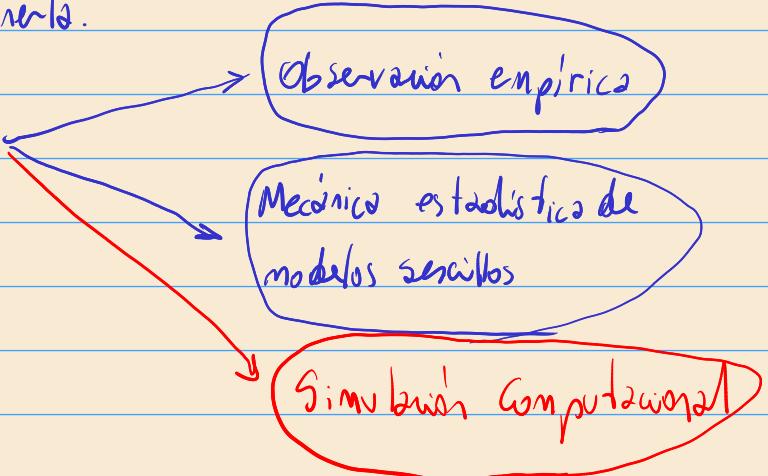
de la energía para partículas no interactivas).

$\mu = \mu(v, N)$

* La termodinámica acepta la existencia de la ec. fundamental pero no nos dice cómo obtenerla.

* La ec. fundamental sale de

$$P = P(T) \Big|_{N, V}$$

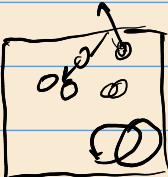


* Si hay 3 variables extensivas (o intensivas) \Rightarrow 2 ecuaciones de estado son suficientes para determinar la ecuación fundamental, a menos de una constante.

Termodinámica (clase 2)

clase 2, 2025

Ejemplos de sistemas termodinámicos



1) Gas ideal

Experimentos

Ecuações conocidas. Ecuaçón de estado: $pV = Nk_B T$ (1)

Nota: Hamiltoniano

energía del gas ideal

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 + V(r)$$

$$V(r) = \sum_{ij=1}^N V_{ij}(r) \quad \leftarrow V_{ij}=0$$

Energía del gas ideal: $U = \frac{3}{2} N k_B T$ (2)

⇒ Ecuações de estado?

$$\text{De (1)}: p = \frac{N k_B T}{V}$$

$$\text{De (2)}: T = \frac{2}{3} \frac{U}{N k_B} \Rightarrow p = \frac{N k_B}{V} \frac{2}{3} \frac{U}{N k_B}$$

- Experimentos
- Teoría cinética de los gases

$$\left\{ \begin{array}{l} p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \\ T = \frac{2}{3 k_B} \frac{U}{N} \end{array} \right. \quad ; \quad \left. \begin{array}{l} p = p(U, V, N) \\ T = T(U, V, N) \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{Ec. de estado o} \\ \text{"la calle"} \end{array}$$

- * La 3^{ra} ecuación de estado sale de estas 2 vía Gibbs-Duhem
- * Puede obtenerse la ecuación fundamental! (A menos de una constante)

$$\hookrightarrow S = S(U, V, N) + \text{cte}$$

2) Sistema magnético

Parámetro extensivo $\rightarrow M$: Magnetización o momento magnético macroscópico



Parámetro intensivo conjugado $\rightarrow B$: campo magnético local

$$B = \frac{\partial U}{\partial M}$$

$$U = U(S, V, M, N)$$

$$B = \frac{\partial U}{\partial M}$$

* Energía: $U = TS - pV + MB + \mu N$

$$dU = T dS - \underbrace{p dV}_{\text{M ext}} + B dM + \mu dN$$

* Ec. de Gibbs - Duhem: $SdT - Vdp + \underbrace{MdB}_{\text{M ext}} + Nd\mu = 0$

* Aspecto distintivo: no puede fijarse el parámetro extensivo M . No hay "paredes" (vínculos) de magnetización. Diferencia con V y N (In constrained!)

Propiedades "materiales" de sistemas termodinámicos

* Derivadas primas de la ec. fundamental \rightarrow Parámetros intensivos

* ¿Derivadas segundas de la ec. fundamental?

⇒ describen las propiedades de los materiales o sistemas

Ejemplos

* Coeficiente de expansión térmica

$$v = \frac{V}{N}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

* Compressibilidad isotérmica

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T = \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

$$s \approx \frac{S}{N}$$

* Capacidad calorífica

$$C_p \equiv T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{N} \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_p$$

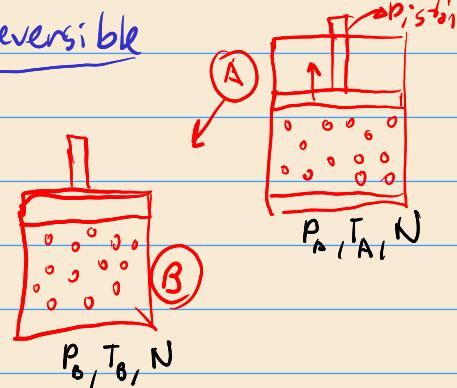
* Calor específico ($v = \text{cte}$)

$$C_v \equiv T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_v$$

↓
* flujo de calor por mol necesario para incrementar en una unidad la T del sistema.

El problema básico de la termodinámica. Procesos reversibles e irreversibles

Procesos: sistema en estado A. Si se saca un vínculo evoluciona a B
 \Leftrightarrow B maximiza la entropía S compatible con las nuevas condiciones termodinámicas \rightarrow proceso irreversible



* Representación de la ec. fundamental en el espacio de configuraciones termodinámicas \rightarrow cada punto representa un estado de equilibrio

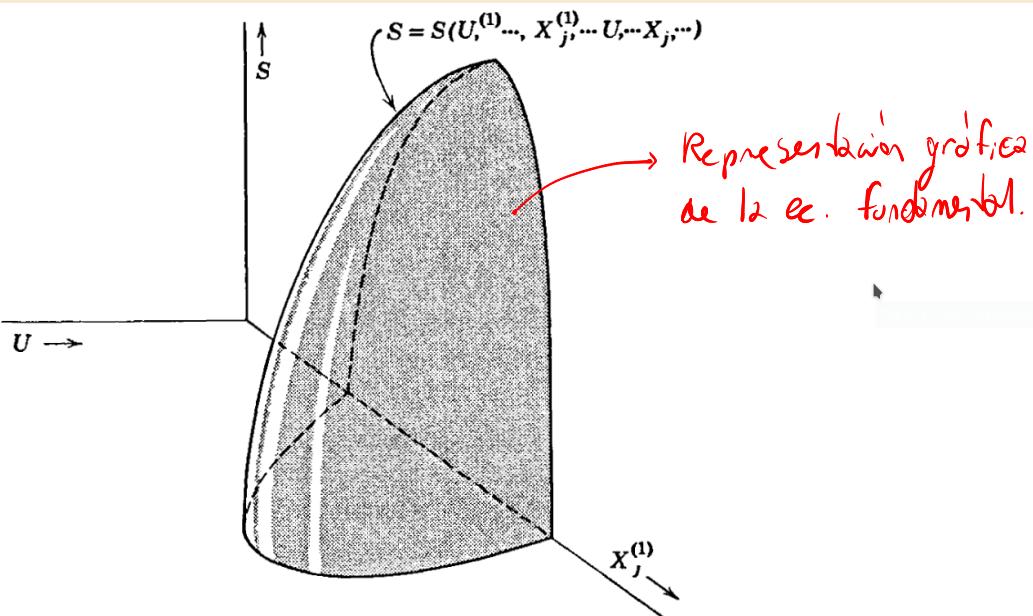
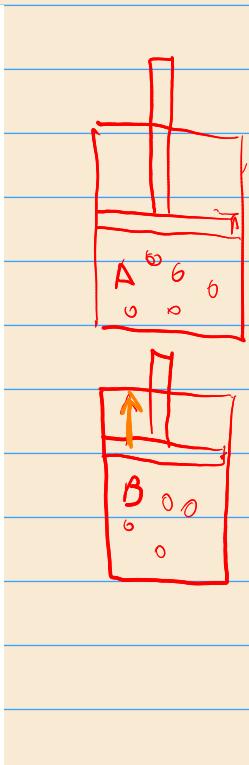
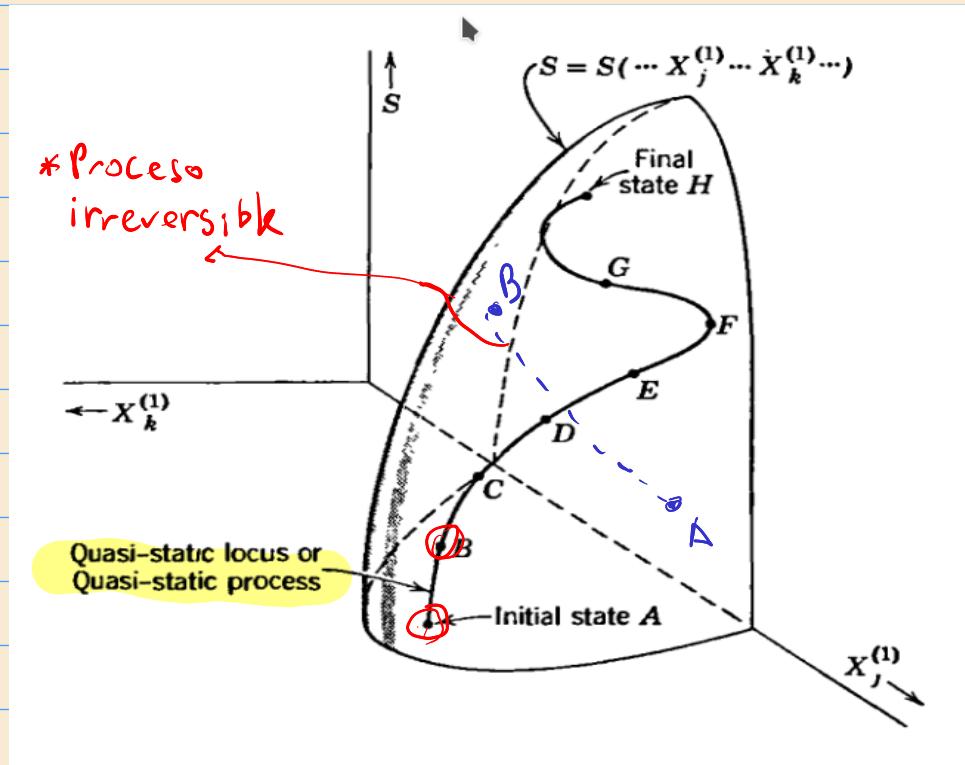


FIGURE 4.2

The hypersurface $S = S(U^{(1)}, \dots, X_j^{(1)}, \dots, U, \dots, X_j, \dots)$ in the thermodynamic configuration space of a composite system.

* Extracto de Callen

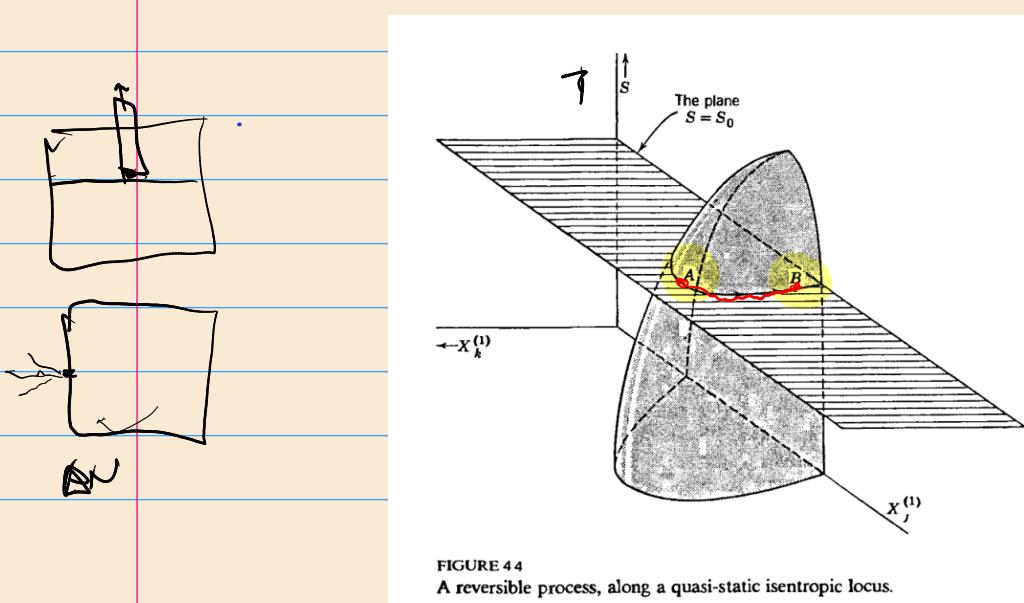
* Se libera un vínculo para generar un proceso $A \rightarrow B$



* El sistema "desaparece" de A → aparece luego de un tiempo en B = "atravesando" muchos estados de no equilibrio (no descritos en el enfoque termodinámico)

Proceso reversible: un camino en el que el aumento de S es despreciable

* Puede transitarse en las dos direcciones: $A \rightleftarrows B$



Esquema de proceso reversible

* Extracto de Callen

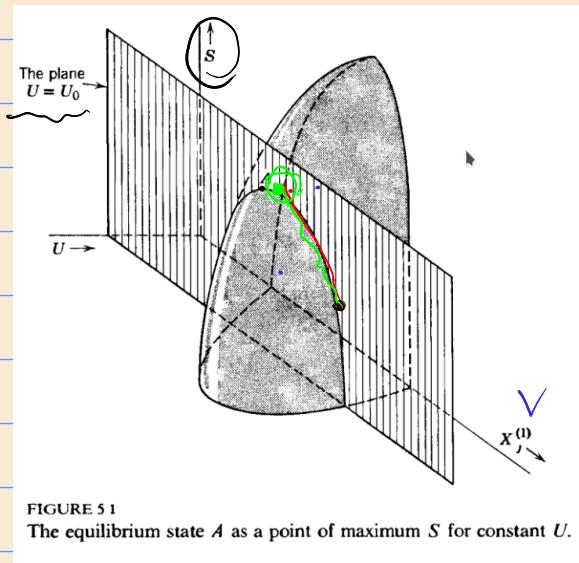
FIGURE 4.4
A reversible process, along a quasi-static isentropic locus.

Transformadas de Legendre

* La elección de la representación adecuada es central en termodinámica
 (\rightarrow según información accesible del experimento o características del sistema o de los vínculos)

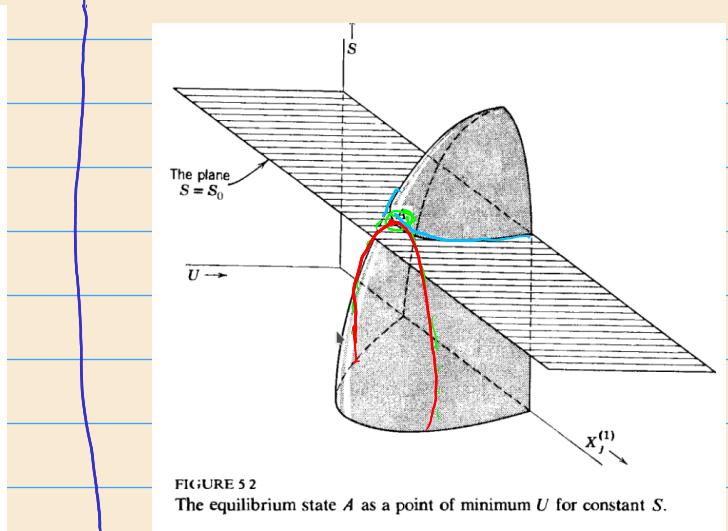
Representación S

- * principio de máxima entropía:
- * Al soltar un vínculo el sistema evoluciona \rightarrow estados que maximizan S.



Representación U

- * principio de mínimo energía:
- * Se minimiza U



Ecuación fundamental

$$S = S(U, x_j)$$

* De Callen

$$U = U(S, x_j)$$

* Esto es cierto para una determinada "forma" de la ec. fundamental
 \rightarrow Esta "forma" está dada por los postulados (y constante).

$$\textcircled{1} \quad \frac{\partial S}{\partial U} > 0$$

{ $\textcircled{2}$ U es función continua y monovaluada de S
 [Se prueba: \Rightarrow Callen]

$$U = U(S, V, N) \rightarrow ? = ?(T, V, N)$$

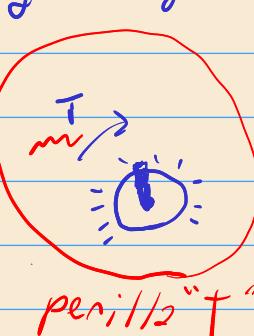
$T = \frac{\partial U}{\partial S}$

$P = -\frac{\partial U}{\partial V}$

$N = \frac{\partial U}{\partial N}$

* Podemos usar otras representaciones en las que reemplazamos algún parámetro extensivo por uno intensivo?
 ↗ Transformadas de Legendre

* Los experimentos se hacen muchas veces a $T = \text{constante}$.



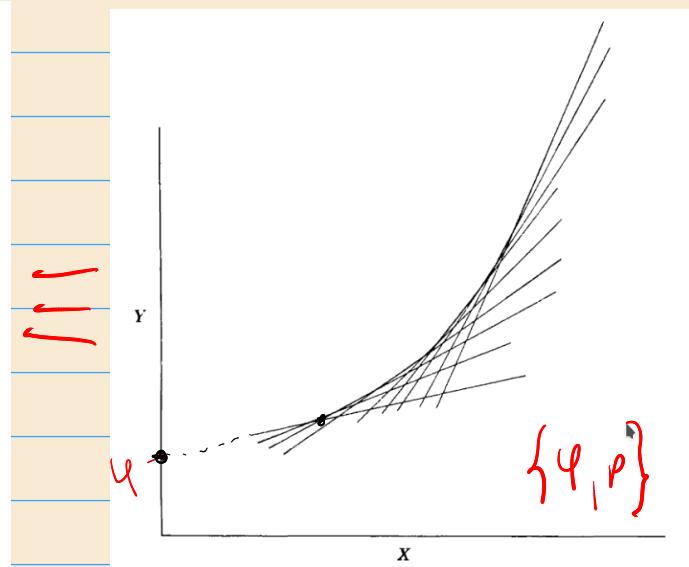
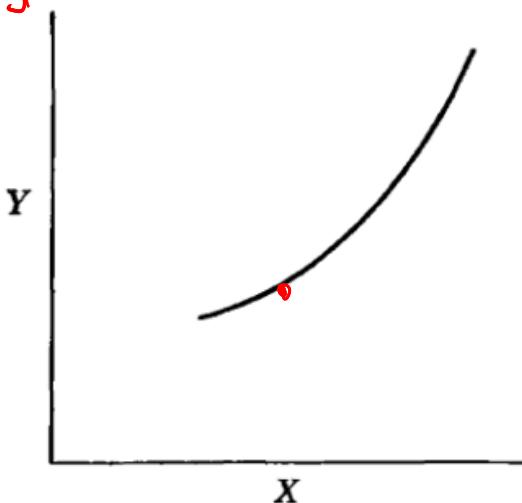
Formalmente: Ecuación fundamental: $\gamma(x_0, x_1, \dots, x_t)$

→ queremos tomar como independiente a algún $p_k = \frac{\partial \gamma}{\partial x_k}$

Ej: $p = \frac{\partial \gamma}{\partial x} ; \gamma = \gamma(x)$

geometría
puntual

geometría de linea
de Pluecker



$$\gamma = \gamma(x) \rightarrow \varphi(p) ; p = \frac{\partial \gamma}{\partial x}$$

$\{x_i, y_i\} + T \delta s$

$\rightarrow T \delta s + S \delta P$

* Esto nos va a permitir usar "potenciales termodinámicos"

Helmholtz $F = U - TS \rightarrow F = F(T, V, N)$

Gibbs $G = U - TS + PV \rightarrow G = G(T, P, N)$

enthalpia $H = U + PV \rightarrow H = H(U, P, N) (?)$

$S = S(V, V, N)$

$U = U(S, V, N)$

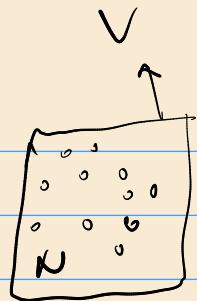
Discreción: significado físico de minimizar F

Minimizar F (Energía Libre de Helmholtz)

$$F = F(T, V, N)$$

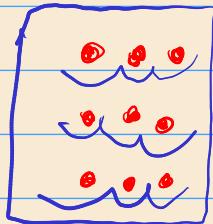
$$F = U - TS$$

T

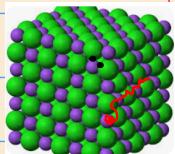


$T \ll$

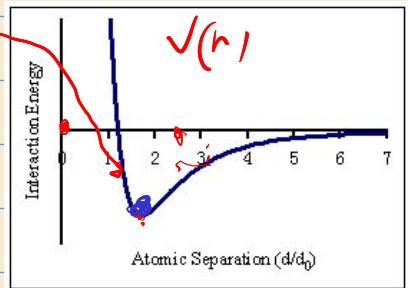
\rightarrow Dominar minimizar energía



$$U = E_c + V(r)$$



$\Rightarrow N + T \xrightarrow{b_0} \text{ sólidos!}$



$$\underline{T \ll} \rightarrow F \sim U - TS$$

$$F \sim U$$

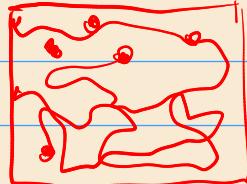
$$F \sim -TS$$

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r}|_r$$

$T \gg$

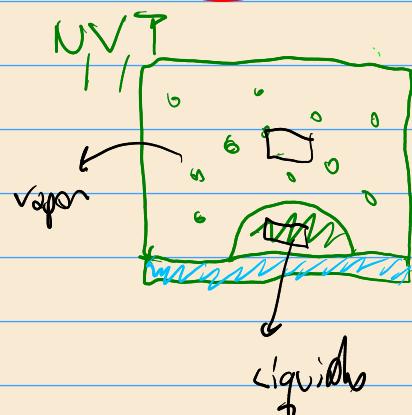
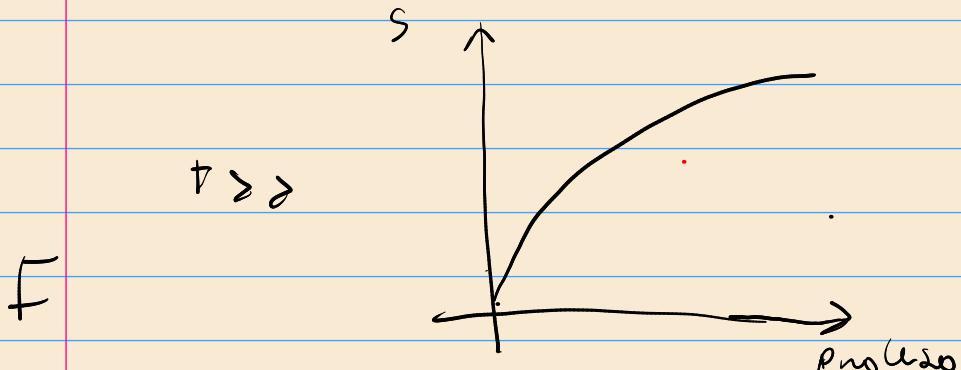
$$F = U - TS$$

$$V(r) \rightarrow 0$$

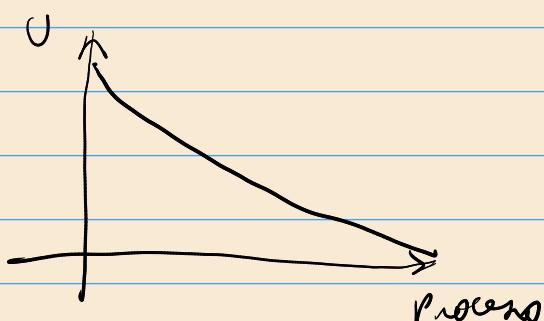


\Rightarrow vapor!

S



$T \ll$



Termodinámica (cont.)

Clase 3, 2025

¿Cómo se obtiene la Transformación de Legendre?

Tenemos $\begin{cases} Y = Y(x_0, x_1, \dots, x_k) \\ p_k = \frac{\partial Y}{\partial x_k} \end{cases}$

Término: $p_k \rightarrow$ variables intensivas

Queremos cambiar como variables $x_k \leftrightarrow p_k \Rightarrow$

definimos $\Psi = Y - p_k x_k$

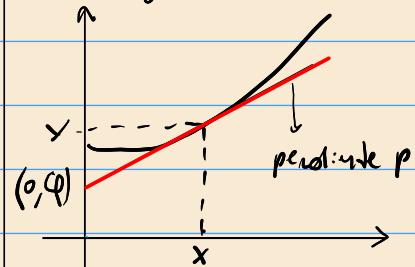
$$d\Psi = dy - p_k dx_k - x_k dp_k$$

Nuevo Potencial $\frac{d\Psi}{T} = \sum_{i=0}^{k-1} p_i dx_i + p_k dx_k - p_k dx_k - x_k dp_k$

Termodinámico $\Rightarrow -x_k = \frac{\partial \Psi}{\partial p_k}$

1D: Pasando $y = Y(x)$

con $p = \frac{\partial Y}{\partial x}$ $\partial \Psi = \varphi(p)$



pendiente $\equiv p = \frac{y - \varphi}{x - 0}$

$$\Rightarrow \boxed{\varphi = Y - px}$$

$$Y(x) \rightarrow \varphi(p)$$

Ejemplo: Energía libre de Helmholtz

$\left\{ \begin{array}{l} U = U(S, V, N) \\ F = F(T, V, N) \\ G = G(T, P, N) \end{array} \right.$

Para obtener una transformación F de Legendre tal que

Si $U = U(S, V, N)$, sea $F = F(T, V, N)$;

Es decir la variable conjugada a S en U pasa a ser independiente en F ($S \leftrightarrow T$)

Entonces hacemos la transformación $F = U - TS$

$$dF = dU - Tds - SdT$$

$$\Rightarrow dF = \cancel{Tds} - pdV + \mu dN - \cancel{TS} - SdT$$

(N, V, T)

\downarrow

F

$$\boxed{dF = -pdV + \mu dN - SdT}$$

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial T} = -S}$$

\downarrow
ensamble
coriolis

Representación $F = F(T, V, N)$

M.B.

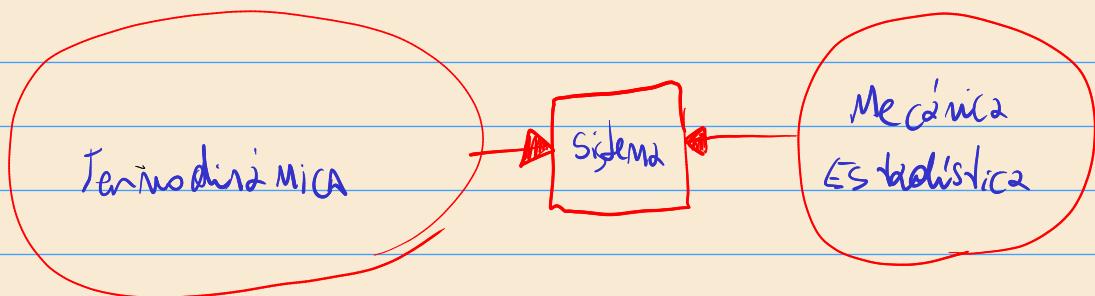


* Las transformadas de Legendre permiten definir potenciales termodinámicos reemplazando variables extensivas por intensivas (cambiar la representación).

Proceso termodinámico:

* Se minimiza el potencial termodinámico respecto de las variables independientes.

Fin Repaso Termodinámico !



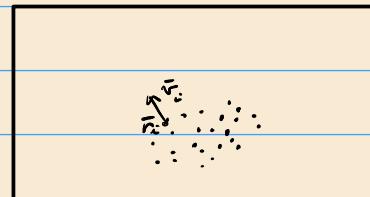
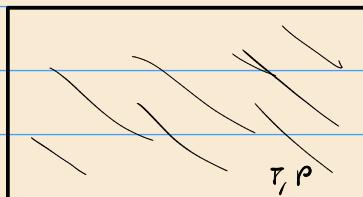
Descripción Macroscópica

Microscópica

* Comportamiento de variables termodinámicas

* Estados microscópicos del sistema

* Mecánica



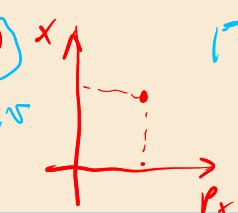
1 partícula
3D

(x, y, z, p_x, p_y, p_z)
6 coordenadas

1 partícula, 1D

$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$

Mecánica Estadística: breve introducción



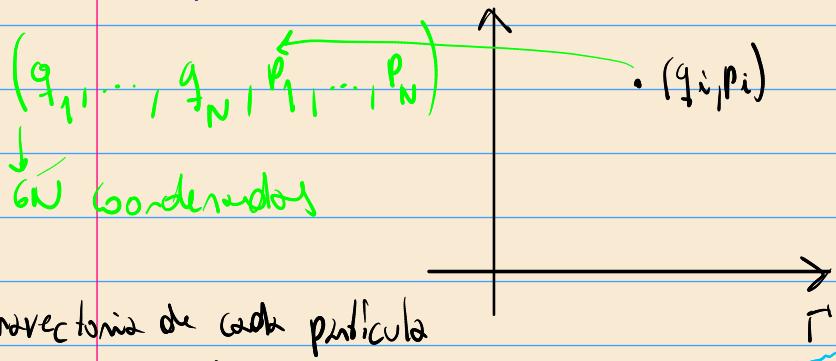
Espacio de fases de un sistema clásico

$$\vec{P}_i = m \vec{v}_i$$

{ Microestados de un sistema clásico a tiempo t } \Rightarrow { El conjunto de posiciones y momentos de cada partícula (q_i, \vec{p}_i) }

Sistema de N partículas \Rightarrow el microestado se define con $3N q_i$ y $3N p_i$

Espacio de fases Γ \rightarrow geométricamente definimos un espacio de $6N$ coordenadas (q_i, p_i)
tal que un microestado es un punto en este espacio Γ



* Un número muy grande de ejes coordenados!

[* No es el espacio real del sistema]

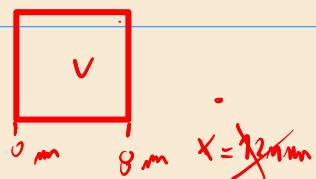
* trayectoria de cada partícula

$$\begin{cases} q_i = q_i(t) \\ p_i = p_i(t) \end{cases}$$

y evolucionan según las ecuaciones de Hamilton (o, equivalentemente, de Newton)

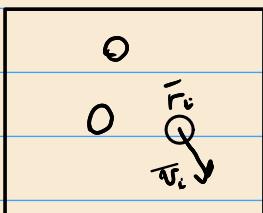
$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}(q_i, p_i) \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}(q_i, p_i) \end{cases} \quad \sum_{j \neq i} \ddot{r}_{ij} = \sum_{j \neq i} \bar{F}_{ij} \quad \forall i \rightarrow N$$

* Como están en un volumen V , las q_i están limitadas en el espacio Γ (No cualquier q_i es posible)



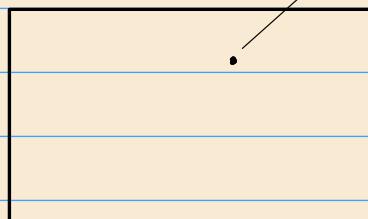
Disyulion

Espacio real



"river" particulares

Espacio Γ



Microestados

$(x_1, x_2, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N)$

"vives" microestados

Estamos asumiendo:

* Sistema aislado

* se conserva la energía: $E = \text{cte}$

* Una dada energía E limita los valores posibles de q_i y p_i en el Γ -space (a través del Hamiltoniano $H(q_i, p_i)$)

Ejemplo

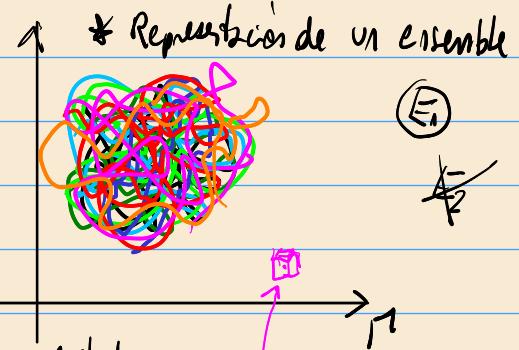
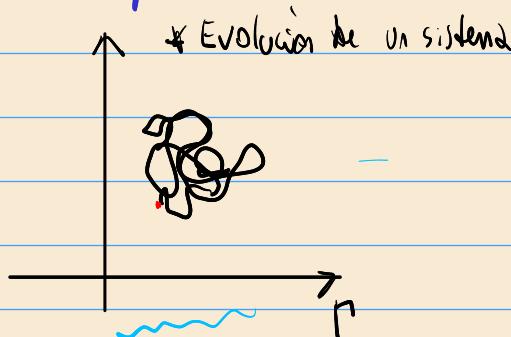
Ejemplo 3D → Si se fija el valor de la energía total del sistema E , entonces la ^{Potencial}

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad \text{tradicional de cada punto entraña restricción a la "hipersuperficie"} \\ \text{dada por } H(q_i, p_i) = E \text{ del espacio } \Gamma \quad (E = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}))$$



* Si consideramos un "ensamble" de un gran número de copias de sistema al pasar t se forma como un spaghetti de trayectorias que pasan sucesivamente por "puntos permitidos" → compatibles con los vínculos macroscópicos

Si resolvemos las ecuaciones
 $\dot{q}(t)$
 $\dot{p}(t)$



Definimos la función densidad $\rho(q, p; t)$ tal que en cada tiempo t , el elemento de volumen $(d^{3N}q, d^{3N}p)$ alrededor del punto (q, p) del espacio Γ cumple

$$\{ \text{Nº de puntos en espacio } \Gamma \} = \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p$$

* ρ representa la forma en la cual los miembros del ensamble se distribuyen sobre todos los microestados posibles.

⇒ promedio sobre el ensamble $\langle f \rangle$ de una cantidad física

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}$$

Nº de microestados permitidos

$$\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p$$

todos los microestados posibles

* La integración es sobre todo el espacio Γ , pero sólo las regiones con "puntos" del espacio Γ reconocidos por algunos tránsferencias (es decir con $f \neq 0$!) contribuyen realmente al promedio.

* En general $\langle f \rangle$ puede ser función del tiempo

* Un ensemble se dice estacionario si $\frac{df}{dt} = 0 \quad \forall t$
 \Rightarrow si f no depende explícitamente del tiempo.

* Ensemble estacionario \rightarrow parece servir para representar estados de equilibrio (termodinámico!).

Teorema de Liouville y sus consecuencias

Consideramos un volumen ω : volumen relevante en una región con $f \neq 0$ del espacio Γ

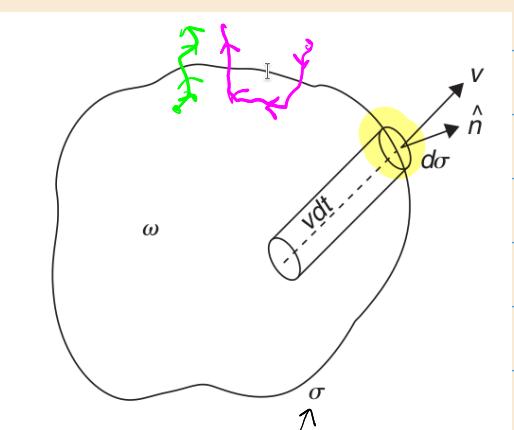
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de cambio de los} \\ \text{puntos representativos en } \omega \end{array} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{\omega} f d\omega \right) \quad (1)$$

donde $d\omega \equiv (dx^1, dx^2, \dots, dx^N)$

Por otro lado la tasa neta a la cual los puntos representativos "fluyen" a través de la superficie σ que delimita el borde de ω está dada por:

$$\int p(\vec{v}, \hat{n}) d\sigma \quad (2) \quad \text{donde}$$

$\vec{v} \equiv$ vector velocidad del punto representativo superficial de ω
 $\hat{n} \equiv$ vector unidad normal a la superficie $d\sigma$



Por el teorema de la divergencia (2) puede escribirse como:

$$\int\limits_{\Omega} \rho (\bar{v} \cdot \hat{n}) d\sigma = \int\limits_{\omega} \operatorname{div}(\rho \bar{v}) d\omega \quad (3)$$

donde $\operatorname{div}(\rho \bar{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\}$ (4)

→ No hay "fuentes" ni "sumideros" en el espacio Γ ✓ el número de puntos representativos se conserva. Entonces, de (1) ✓ (3) tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int\limits_{\omega} \rho d\omega = - \int\limits_{\omega} \operatorname{div}(\rho \bar{v}) d\omega \quad * \text{Lo que entra} \\ \text{(o disminuye) el número} \\ \text{de puntos en } \omega \text{ se} \\ \text{debe a lo que entra} \\ \text{(o sale) por } \sigma$$

$$\Rightarrow \int\limits_{\omega} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \bar{v}) \right) d\omega = 0 \quad (5)$$

→ La condición necesaria y suficiente para que la integral (5) sea 0 para todos los volúmenes ω arbitrarios es que se haga 0 el integrando (5).



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \bar{v}) = 0 \quad (7)$$

* Ecuación de continuidad para un nacido de puntos representativos

* La evolución de puntos en el espacio Γ se comporta como un líquido en hidrodinámica.

Combinando (4) y (7):

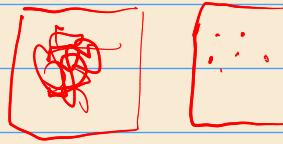
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (8)$$

$$(c) = 0 \text{ porque } \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial p_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

* Como $\rho \equiv \rho(p_i, q_i; t)$, (8) puede verse como una derivada total (o derivada material de f):

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = 0 \quad (10)$$

Teorema de Liouville (1838)



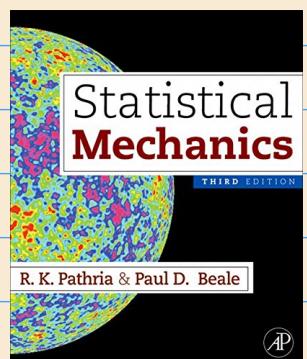
↑-sp2e

* La densidad local de puntos representativos es constante en el tiempo.

* Los radios de puntos representativos se mueven en el espacio Γ de la misma forma que un líquido incompresible en el espacio real.

* Si bien $\frac{df}{dt} = 0$ es un requerimiento para el equilibrio, el teorema de Liouville se deriva de la Mecánica y vale en general.

Bib: R. K. Pathria, "Statistical Mechanics"



Mecánica Estadística (cont.). Teoría de Ensembles

Retomamos la clase anterior...

Teorema de Liuville

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + [p, H] = 0 \quad (10)$$

con $[p, H] = \sum_{i=1}^{2N} \left(\frac{\partial p}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial P_i} - \frac{\partial p}{\partial P_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$ Conjetura de Poisson

- * La densidad local de puntos representativos; desde la mirada de un observador que se mueve "pendio" en un punto representativo es constante en el tiempo
- * Reminiscente de un líquido incompresible

⇒ La condición que satisface simultáneamente

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad (\text{Ensemble estacionario})$$

y el Teorema de Liuville (10) es:

$$[p, H] = \sum_{i=1}^{2N} \left(\frac{\partial p}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial p}{\partial P_i} \dot{P}_i \right) = 0 \quad (11)$$

- Una posible forma de cumplir (11) es asumir que p , además de ser independiente de t , también lo sea de las coordenadas q_i, P_i :

* Elección para el ensemble

$$\Rightarrow p(q, p) = \text{cte.} \quad (12)$$

Microcanómico!

- sobre la región relevante del espacio de fases \mathcal{O} en todo otro lugar



(*) Físicamente: esta ecuación corresponde a un ensemble de sistemas que a todo tiempo están uniformemente distribuidos sobre todos los posibles microestados.

* El promedio sobre el ensemble de una variable física f , queda:

$$\langle f \rangle = \frac{\int p f d\omega}{\int p d\omega} = \frac{1}{\omega} \int f d\omega \Rightarrow \boxed{\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int f d\omega}$$

ω = volumen total de la región relevante del M -space
(es decir: región donde $f \neq 0$)

* Cada miembro del ensemble tiene igual probabilidad de estar en cualquiera de los muchísimos microestados posibles.

* Cualquier punto representativo del "ensamble" de sistemas tiene igual probabilidad de estar en la vecindad de cualquier otro integrante "del ensamble"



Postulado de equiprobabilidad o priori

de los microestados (o para los elementos de volumen en la región permitida del espacio de fase).

$$p = cte \Rightarrow \text{Ensemble Microcanónico}$$

* La dependencia de p con g , se puede poner en función de la energía.

$$p(g, p) = p(H(g, p)) = p(E)$$

Características del Ensemble Microcanónico

Rep S } * El macroestado del sistema esté definido por el volumen (V), el
 $S = S(N, V, E)$ } número de moléculas N , la energía interna E .
 Los puntos en el espacio de Fase están en algún lado de la "hiperesfera" que cumple

$$\left(E - \frac{1}{2} \Delta \right) \leq H(g_{1P}) \leq E + \frac{1}{2} \Delta \quad \Delta \rightarrow 0$$

Volumen que cubre la hiperesfera

$$W = \int dW = \int d\mathbf{q}^{3N} d\mathbf{p}^{3N}$$

sólo sobre el espacio que cumple

Densidad

$$\rho = \begin{cases} \text{cte} & , \text{s: } \left(E - \frac{1}{2} \Delta \right) \leq H(g_{1P}) \leq E + \frac{1}{2} \Delta \\ 0 & , \text{en otro lugar} \end{cases}$$

(Haciendo varios cálculos y consideraciones)

Ensemble Microcanónico

Definimos $\Omega \equiv \{ \text{Nro de micro estados posibles compatibles con } E = \text{cte.} \}$

$$\Omega = \Omega(E, V, N)$$

Operación termodinámica

$$S = k_B \ln \Omega$$

!!!

Inscrito en
la tumba
de Boltzmann!

Resumen : Termodinámica : Representación Entropía

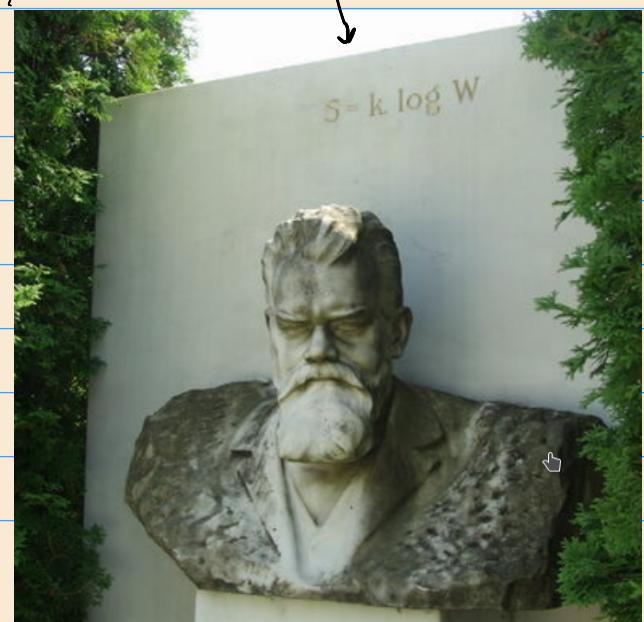
$$S = S(E, V, N)$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} \Big|_{V, N} && \text{Ecuation del} \\ &&& \text{estadio} \\ \frac{p}{k_B T} &= \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial V} \Big|_{N, E} && \text{con } \Omega \\ \frac{\mu}{k_B T} &= -\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial N} \Big|_{V, E} && \text{tenemos} \end{aligned} \right.$$

todas la termodinámica

$\Omega = \Omega(E, V, N)$



Ludwig Boltzmann

Ensemble Canónico

Micruestados $\rightarrow (N, V, T)$

* Fluctúa la energía E . Ten constante.

* Buscamos la probabilidad de que a cualquier tiempo el sistema esté con $E = E_r \rightarrow \Pr_{\text{r}}$

Pensamos: sistema "chico" y su reservorio
(sistema mucho más grande)
- sistema A immerso en un sistema
muy grande

- Sistema y reservorio tienen la misma T (\rightarrow equilibrio termodinámico).

- La energía de A es variable entre 0 y $E^{(0)}$

$E^{(0)} =$ energía del sistema compuesto $A^{(0)} \equiv A + A'$

- Si a un dado tiempo, A está en un estado con $E = E_r \Rightarrow$ el reservorio tiene E'_r tal que $E_r + E'_r = E^{(0)} = \text{cte}$

* $A^{(0)}$ está desacoplado
* Microcanónico para $A^{(0)}$

- Como $A' \gg A \Rightarrow$ cualquier valor de E_r es una fracción muy pequeña de $E^{(0)}$ ($E_r \sim N$ y $N \ll N+N'$)

$$E_r \ll E_r'$$

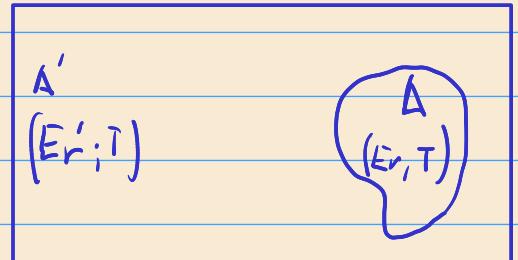
$$E_r = E^{(0)} - E'_r \Rightarrow \frac{E_r}{E^{(0)}} = \left(1 - \frac{E'_r}{E^{(0)}} \right) \ll 1 \quad (2)$$

* Con el estado de A definido, A' igual puede estar en un grandísimo número de micruestados \rightarrow los contamos como $\Omega'(E'_r)$

* Cuanto mayor sea $\Omega'(E'_r)$, mayor es la probabilidad de que el reservorio tenga energía E'_r y, por lo tanto, de que el sistema A tenga un valor de energía E_r ($\rightarrow E_r = \underbrace{E^{(0)}}_{\text{cte}} - E'_r$)

($A^{(0)}$ está en microcanónico)

* Como cada uno de esos estados es equiprobable \Rightarrow La probabilidad debe cumplir $\Pr_r \propto \Omega'(E'_r) = \Omega'(E^{(0)} - E_r)$ (3)



$$(\text{ } \delta E_r = 0)$$

↑

Usando (2), podemos expandir (3) alrededor de $E'_r = E^{(0)}$.

Es equivalente expandir $\ln(\cdot)$ en lugar de ω Término: Ec de artefacto

$$\boxed{\ln(\omega'(E'_r)) = \ln(\omega'(E^{(0)})) + \frac{\partial \ln(\omega')}{\partial E'} (E'_r - E^{(0)}) + \dots} \quad \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E}$$

$$\simeq \text{cte} - \beta' E_r \quad (4) \quad \times \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

* Equilibrio $\beta' = \beta = \frac{1}{k_B T}$. De (3) y (4):

$$P_r \propto \omega'(E'_r) \Rightarrow \ln(P_r) \propto \ln(-\omega'(E'_r)) \propto \text{cte} - \beta E_r$$

$$\Rightarrow P_r \propto C e^{-\beta E_r} \Rightarrow \boxed{P_r \propto e^{-\beta E_r}} \quad (6)$$

Normalizando (6):

$$\boxed{P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_C}}$$

$$\text{con } Z_C = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \frac{1}{k_B T}$$

* $\sum_r \rightarrow$ suma sobre todos los estados accesibles al sistema A
 (todos los microestados accesibles)

$$* Z_C = Z_C(N, V, T) \rightarrow \underline{\text{Función de partition canónica}}$$

$$\text{Conexión termo: } F = -k_B T \ln(Z_C) \quad Z_C = Z_C(N, V, T)$$

$$\text{Rep. Energía Libre de Helmholtz } F = U - TS$$

Derivación del canónico (Revisado)

* Como cada uno de esos estados es equiprobable \Rightarrow La probabilidad debe cumplir $P_r \propto \Omega'(E'_r) = \Omega'(E^{(0)} - E_r)$ (3)

Revisemos por qué $P_r \propto \Omega'(E'_r)$

* Suponemos 6 estados (simbolizados por el dado)

* Microcanónico \rightarrow cada estado es equiprobable

* Probabilidad de 1 estado $P_r = \frac{1}{N}$
 $(N = \text{nº total de estados})$

* Supongamos que dos de esos estados tienen energía E_r'

$\Rightarrow P_r = \frac{2}{6} \rightarrow P_r$ es proporcional al número de estados con E_r'

es decir a $\Omega(E'_r)$

$$\begin{aligned} & A \quad A' \\ E^{(0)} &= \underline{\underline{E_r}} + \underline{\underline{E_r'}} \end{aligned}$$

En general

$$P_r \propto \Omega(E'_r)$$

Ensemble Canónico: Conexión termodinámica

$$\begin{cases} F = -k_B T \ln(Z_C) \\ F = F(N, V, T) \end{cases}$$

$$\text{Deducción de } \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta}$$

P_r \equiv distribución de Boltzmann para un sistema a temperatura T

$$\text{Energía media} \rightarrow \langle E \rangle = \sum_r E_r P_r \quad \text{con}$$

$$P_r = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta E_r}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\beta E_i})}{\partial \beta}$$

$$\sim Z(N, V, T)$$

$$\begin{aligned} Z_C &= \sum_i e^{-\beta E_i} \\ &= \sum_{E_n} g(E_n) e^{-\beta E_n} \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Véamos:

$$-\frac{\partial \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right)}{\partial \beta} = -\frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \sum_i e^{-\beta E_i} (-E_i) = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z_C} = \langle E \rangle \quad \text{III}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_C) \quad (1)$$

$$\langle E \rangle = U \quad (\text{Mec. Estad.}) \quad (\text{termo})$$

Conexión termodinámica del canónico a la representación F

* Usamos (1)

$$\text{Térmo: } F = F(N, V, T)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V} ; \quad p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N, T} ; \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, T} . \quad \bar{F} = U - TS \Rightarrow$$

$$U = F + TS = F - T \underbrace{\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V}}_S = -T^2 \underbrace{\left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_{N, V}}_{\textcircled{I}} = \underbrace{\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}}_{\textcircled{II}} \Big|_{N, V}$$

Véamos \textcircled{I}

$$U = -T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T} = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \cdot \frac{1}{T} - \frac{1}{T^2} \cdot F \right) = -T \frac{\partial F}{\partial T} + F$$

"parametrizar con $\frac{1}{T}$ "

Véamos \textcircled{II} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} &= F \cdot \frac{\partial (1/T)}{\partial (1/T)} + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial (1/T)} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial (1/T)} = \\ &= F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left(\frac{1}{1/T} \right) = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \cdot \frac{-1}{(1/T)^2} = \\ &= F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} (-T^2) = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow \boxed{U = \langle E \rangle = \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}} \quad (2) \end{aligned}$$

Igualando las expresiones para $\langle E \rangle$ de (1) y (2):

multiplicamos y dividimos por $1/k_B$

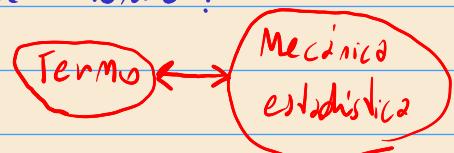
$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta} = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial(F/T)}{\frac{1}{k_B} \partial(1/T)} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial(F/T)}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta} = \frac{\partial(F/k_B T)}{\partial \beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\Rightarrow -\ln(Z_C) = \frac{F}{k_B T} \Rightarrow F = -k_B T \ln(Z_C)$$

* Conexión con termodinámica del ensemble Canónico!

Resumen Ensemble Canónico



Representación F: $F = F(N, V, T)$; $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

Conexión termodinámica $F = -k_B T \ln(Z_C)$

$$S = k_B \ln(Z_C) + k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial T} \right|_{N, V}$$

$$Z_C = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

* densidad de estados

$$p = k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial V} \right|_{N, T}$$

$$Z_C = \sum_i \tilde{n}(E_i) e^{-\beta E_i}$$

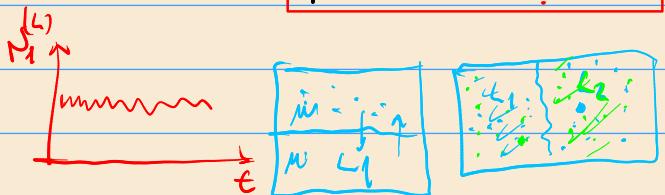
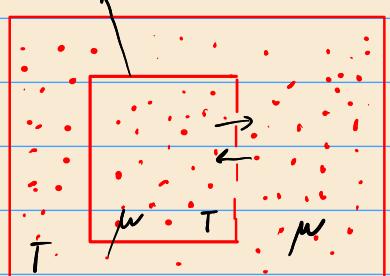
$$\mu = -k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial N} \right|_{V, T}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta}$$

Resumen Ensemble Gran Canónico

- * Varía el número de partículas ($N = \text{cte}$, fluctúa N)
- * Varía la energía ($T = \text{cte}$)

Sistema Abierto



$$\text{Función de partición: } Z_{GC} = Z_{GC}(V, T, \mu)$$

Termodinámica

$$-PV = \Omega(V, T, \mu)$$

$$d\Omega = SdT + Nd\mu + pdV$$

$$S = k_B \left[\ln(Z_{GC}) + \frac{\partial \ln(pV)}{\partial T} \right]_{V, \mu}$$

$$N = k_B T \left[\frac{\partial \ln(Z_{GC})}{\partial \mu} \right]_{V, T}$$

$$P = k_B T \left[\frac{\partial \ln(pV)}{\partial V} \right]_{\mu, T} = k_B T \frac{\ln(Z_{GC})}{V}$$

Conexión termodinámica:

$$-PV = \Omega = -k_B T \ln Z_{GC}$$

$Z \equiv$ fugacidad

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_C(N, V, T) e^{\beta \mu N}$$

$$Z_{GC} = \sum_{\text{microestados}} e^{\beta \mu N} e^{-\beta E}$$

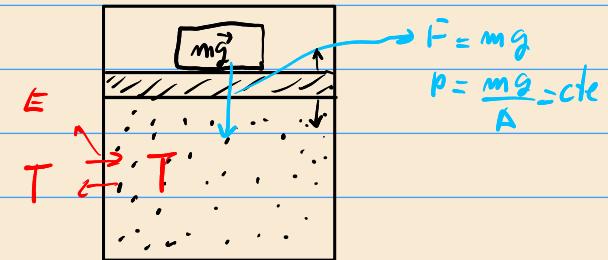
* Fluctúa N

$\mu = \text{cte}$

Z_-

Resumen ensemble Isotérmico - Isobárico

- * presión y temperatura constantes
- * N Fijo, Fluctúa V



Representación G (Energía libre de Gibbs): $G = G(N, T, p)$

$$Z_{II}(N, T, p) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-\beta E} e^{-\beta p V}$$

Conexión termodinámica: $G = -k_B T \ln(Z_{II})$

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \\ S &= k_B \ln(Z_{II}) + k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial T} \right|_{N, p} \\ V &= -k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial p} \right|_{N, T} \\ \mu &= -k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial N} \right|_{T, p} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{(se llega restringiendo las transformadas)} \\ \text{de Legendre correspondientes} \end{array}$$

Fluctuaciones

Bib: Mc Quarrie,
Statistical Mechanics

* Los promedios son primeros momentos de una distribución:

$$\langle X \rangle = \sum_i x_i P_i$$

→ hay otros momentos: Por ejemplo, el segundo momento de una distribución es la varianza:

$$\text{Var}(x) \equiv (x - \bar{x})^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

→ desviación cuadrática media de una variable respecto de su valor medio

$$\text{dispersión o desviación standard} : \sigma \equiv \sqrt{\text{Var}(x)}$$

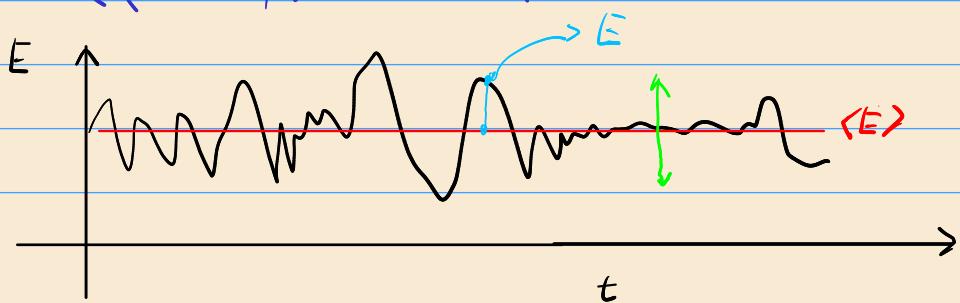
* fluctuación: desviación de una variable mecánica (o física en general) respecto de su valor medio

(*) Para un sistema termodinámico la probabilidad de observar un valor que no sea el valor medio es muy baja (¿Por qué?)

Ej: ensamble canónico: Se fija N, V, T
→ podemos ver expresiones para las fluctuaciones de presión o energía.

Fluctuaciones de energía

$$\text{Var}(E) = \sigma_E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$



(Ensemble continuo)

$$\langle E^2 \rangle = \sum_j E_j^2 p_j \Rightarrow \langle E^2 \rangle = \frac{\sum_j E_j^2 e^{-\beta E_j}}{Z_C(N, V, T)} = -\frac{1}{Z_C} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

$$= -\frac{1}{Z_C} \frac{\partial}{\partial \beta} (\langle E \rangle Z_C) = -\frac{1}{Z_C} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} Z_C - \frac{1}{Z_C} \langle E \rangle \frac{\partial Z_C}{\partial \beta}$$

$\underbrace{-\langle E \rangle}_{\rightarrow \text{ visto antes!}}$

$$= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} - \langle E \rangle \frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle E^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} + \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} + \langle E \rangle^2 \quad \rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}}$$

$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{-k_B T^2} = -k_B T^2$

Ahora: $C_V \equiv \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$ (Termodinámico)

$$\Rightarrow k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sqrt{2n(E)} = \sigma_E^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V}$$

* La varianza de $E \sim C_V$!

* Las fluctuaciones tienen significado físico!

Orden de magnitud de las fluctuaciones

$$\underline{C_V \text{ es extensivo}} \Rightarrow C_V \sim V \sim N \sim \sigma_E^2 \Rightarrow \underline{\sigma_E \sim \sqrt{N}}$$

Simulación $N \ll N_{\text{terms}}$

$$\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \neq 0$$

$$\text{err}(E) = \frac{\sigma_E}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\boxed{\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

Relación señal-ruido $\sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 0$ Termodinámico

Introducción a FORTRAN

clase 6, 2025

program simple
use ziggurat
implicit none
logical :: es
integer :: seed,i,j,k
real (kind=8) :: x(10),a(10,10),b(10,10)
real (kind=8), allocatable :: y(:, :), c(:, :, :)

! → Comentario

! [NO TOCAR] Inicializa generador de número random

variables dinámicas

! → Módulo → solo acepta que la variable se defina explícitamente

{ program nombre
end program nombre }

```
inquire(file='seed.dat',exist=es)
if(es) then
    open(unit=10,file='seed.dat',status='old')
    read(10,*) seed
    close(10)
    print *, " * Leyendo semilla de archivo seed.dat"
else
    seed = 24583490
end if

call zigset(seed)
! [FIN NO TOCAR]
```

Ej: Número random en [0,1]: uni()

```
do i = 1, 500
    print *,i,uni()
end do
```

```
!!
!! EDITAR AQUI
!!
```

```
a=0
b(:, :) = 1.
```

```

program simple
    use ziggurat
    implicit none
    logical :: es
    integer :: seed,i,j,k
    real (kind=8) :: x(10),a(10,10),b(10,10)
    real (kind=8), allocatable :: y(:),c(:, :)

```

* tipo variable, propiedades :: van

* variables, reales
(kind=8 → doble precision!)

![NO TOCAR] Inicializa generador de número random

```

inquire(file='seed.dat',exist=es)
if(es) then
    open(unit=10,file='seed.dat',status='old')
    read(10,*) seed
    close(10)
    print *, " * Leyendo semilla de archivo seed.dat"
else
    seed = 24583490
end if

call zigset(seed)
![FIN NO TOCAR]

```

! Ej: Número random en [0,1]: uni()

```

do i = 1, 500
    print *,i,uni()
end do

!!
!! EDITAR AQUI
!!

a=0
b(:, :) = 1.

```

* Matriz de 10x10

* Almacenamiento
de memoria

Matriz de 10×10

$\{ a=0$
 $b(:, :) = 1.$

! Pone en 0 todos los elementos de la matriz
! Pone en 1 todos los elementos de la matriz

! Alocar variables

usualmente leenía en un archivo de datos, para meternos para alocar

allocate($c(10, 10)$, $y(10)$)

loop, bucle

do $i=1, 10$
do $j=1, 10$
 $c(i, j) = a(i, j) + b(i, j)$
end do
end do

"Indentación"

$c = a + b$
 $c(:, :) = a(:, :) + b(:, :)$

read n
allocate ($c(n, n)$, $y(n)$)

$x(10) \rightarrow x(1)$
 $\{ c = a + b$

{ primera estructura 1 tab
2da estructura 2 tab
3ra 3 tab

Expresiones condicionales

if ($i > 5$) then
 $a(1, 1) = 1.$
 $b(2, 2) = 0.$
end if

* if de una linea
if ($i > 5$) print *, "vamos bien"

* if, then, else
if ($i > 5$) then

$a(1, 1) = 0.$

else

$a(1, 1) = 1.$

end if

* if, else if, end if

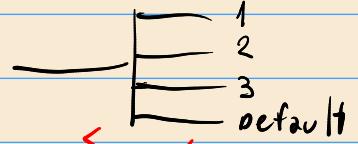
if ($i > 5$) then
 $a(1, 1) = 0.$
else if ($i > 10$) then
 $a(1, 1) = 1.0$
end if

"fork"

```

{ select case (n)
  | case(1)
  |   call routine1()
  | case(2)
  |   call routine2()
  | case(3)
  |   call say-good-bye()
  | case default
  |   call this-is-the-end()
end select

```



1.4 Operators

.lt. .le. .eq. .ne. .gt. .ge.
 .not. .and. .or. .eqv. .neqv.
 $x^{**}(-y)$
 'AB' //'CD'

Conectores lógicos : .and. .or. .not.

$\not\rightarrow$ ||
 ~ ~

```

if ( i<5 .and. j>3 ) then
  call do-something()
end if

```

Input / output : read, open, close, write, print

unitid → Nombre archivo en
el sistema operativo

```

open(unit=10,file='seed.dat',status='old')
read(10,*) seed
close(10)

```

onde donde leo

(en este caso del archivo
seed.dat)

old → el archivo ya existe (debe existir)

new → el archivo no existe previamente
(No debe existir).

unknown → puede existir o no.

formato. * = formato libre

* Write

```
open (unit=235, file = "solids.dat", status = "unknown")
write (235, *) seed
close (235)
```

variables: creando una columna con componentes de un vector $x(i)$

- Do i = 1, n formato libre

write (235, *) x(i)

end do

entero de hasta 7 dígitos / 16

- Do i = 1, n

write (235, fmt = "(i7, 2f16.5)") i, x(i), hole(i)

end do

"float"

16

1,005 E 12

formato:

f 16.5

1

g

16 . 16 5

- write (235, fmt = "(f16.5, x, f16.5, a)") x(i), y(i), "energía molecular"

1 espacio caracteres sin especificación de longitud. longitud

Estructura de un programa

Un programa típico tiene:

- * main → Código principal
 - * rutinas → bloques de código que cumplen una determinada función
 - * módulos → librerías de rutinas (Ej.: Ziggurat genera números aleatorios)
- Grupos de variables globales.

Main

```
program hago-algo
  : integer :: i
  . call algo(y)
```

main.f90

end program hago-algo

Rutinas

```
subroutine algo(z)
  use fft
  real (kind=8), intent(in) :: a
  real (kind=8) :: x(10), v(10)
  integer :: i, j, n
  .
  .
  : Código
  :
```

"intención" {
in
out
inout}

algo.f90

* Por defecto las variables son locales

simple.f90

main
rutina1
rutina2
rutina3

end subroutine algo

* La rutina puede estar en el mismo archivo que el main

se compila como gfortran -o3 simple.f90 -o simple.exe

* Las rutinas pueden estar en un archivo diferente al del main

main.f90 → Se compila con:
routine1.f90 gfortran main.f90 routine1.f90 routine2.f90 -o simple.exe
routine2.f90 ó mucho mejor:
 make (ver Makefile)

Módulos

```
module globals
real(kind=8), allocatable :: r(:, :), v(:, :), a(:, :), f(:, :)
real(kind=8) :: temp, press
end module globals
```

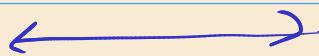
Main

use globals

subroutine

use globals

(n)



(m)

Modulo

Grupo de rutinas

Main:

use routines

call x1()

⋮

routine algo

use routines

call x2()

module routines

routing.f90

Contains

subroutine x1()

end subroutine x1

subroutine x2()

⋮

end subroutine x2

end module routines

Método de Monte Carlo

Clase 7, 2025

Objetivo: calcular el promedio de una cantidad Q ó estimar $\langle Q \rangle$
 → la mejor forma posible de hacerlo es tomar el promedio de Q sobre todos los microestados μ del sistema, pesando cada uno con su distribución de Boltzmann (Estamos en ensemble canónico):

* Promedio sobre el ensemble canónico
 NVT

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mu} &= \text{Total de estados} \\ \text{Prob de } 1 \text{ est.} &= \frac{1}{N} \end{aligned} \right\} \quad \langle Q \rangle = \frac{1}{N} \sum_i Q_i e^{-\beta E_i}$$

* Recorrer todos los estados es posible sólo en los sistemas más pequeños (o sencillos)

* En los sistemas más grandes lo mejor que puede hacerse es promediar sobre un subconjunto de microestados ⇒ introducimos incertezas.

⇒ El método de Monte Carlo propone elegir el subset de estados al azar utilizando alguna distribución de probabilidades $p_{\mu i}$ que exponentiamos a priori

* Si elegimos M estados, $\{\mu_1, \dots, \mu_M\}$
 ⇒ El mejor estimador será:

$$\left\{ \langle Q \rangle = \frac{\sum_i Q_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_i Q_i \frac{e^{-\beta E_i}}{p_i} p_i}{\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{p_i} p_i} \right.$$

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_i^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{i=1}^M p_i^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}} \quad (2)$$

* Si aumenta M , $\langle Q \rangle$ es más preciso tal que:

$$Q_M \xrightarrow[m \rightarrow \infty]{} \langle Q \rangle$$

$M >$

¿Cómo elegir bien nuestros M estados? o mejor aún:

¿Cómo elegimos la distribución P_M ?

Muestras uniformes $P_M = \frac{1}{M}$

1. Opción simple: tomar cada estado con igual probabilidad: $P_M = cte.$

$$\text{Sustituyendo en (2): } Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M P_M e^{-\beta E_{pi}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{pj}}} \quad (3)$$

Esta elección es muy pobre → sólo puede "samplearse" un número muy pequeño de los fracciones totales de estados y serán aún menos los que tengan una probabilidad significativa

Ejemplo 1: Modelo de Ising

* Pensemos Ising en 3D

* Red cúbica de 10 espines:

* N° de espines = $10 \times 10 \times 10 = 1000$ espines

* Nro de estados = $2^{1000} \sim 10^{300}$ estados

* Una simulación puede muestrear

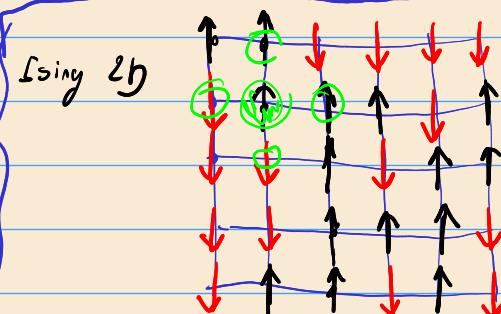
$\sim 10^8$ estados

⇒ 1 estado en 10^{292}

Ej.

2×2 $\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \downarrow & \uparrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} \downarrow & \downarrow \\ \uparrow & \uparrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow \end{matrix}$

2^4 microestados. Algunos con = E



Modelo de Ising: modelo de sistema magnético.

* Los partículas tienen sólo

una grada de libertad: **spin**

* El spin tiene sólo 2

estados posibles:

Up : \uparrow

Down : \downarrow

* El estimador en (1) está dominado por un pequeño número de estados y el resto de los estados (la vasta mayoría!) contribuye marginalmente a un sumando todos juntos.

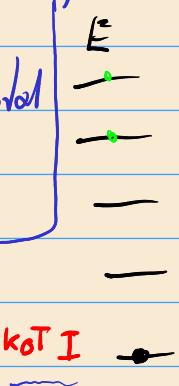
$T \ll$

* Esto se ve mejor aún a bajas T 's cuando estos sumos contribuyen marginalmente porque el sistema está en unos pocos estados ($10, 100$) porque no hay energía térmica para "sacar" al sistema más allá de los mínimos de energía.



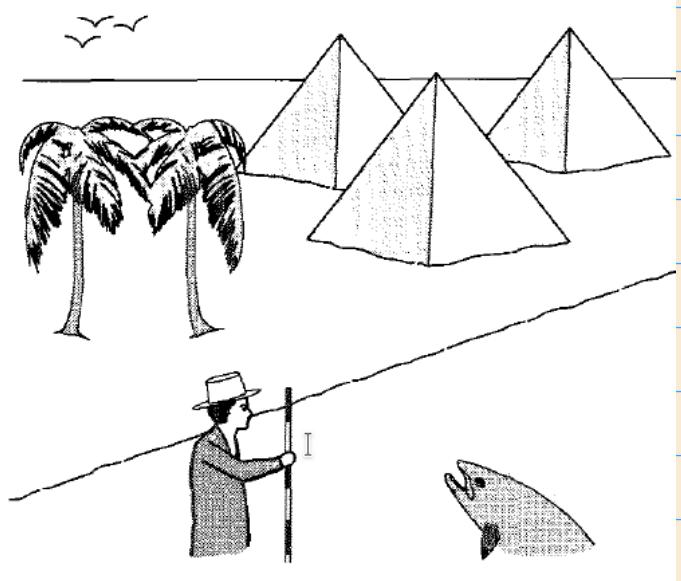
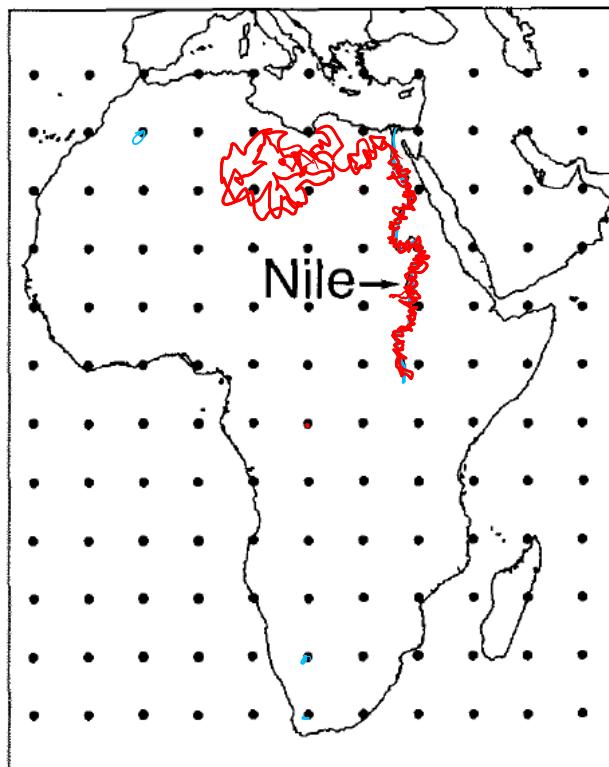
* Caso extremo: las chances de que uno de los 10^8 estados visitados esté en el fundamental es $P_{\mu} = \frac{1}{10^{292}}$ (\emptyset en términos prácticos!) \Rightarrow

* Si el sistema está muy somerio en el estado fundamental (baja temperatura, estados discretos de energía) $\Rightarrow Q_m$ será muy mal estimación de $\langle Q \rangle$, si los sumos están dominados por el fundamental



Ejemplo 2: Profundidad media del río Nilo

¿Cómo sampleamos para medir eficientemente la profundidad del Nilo?

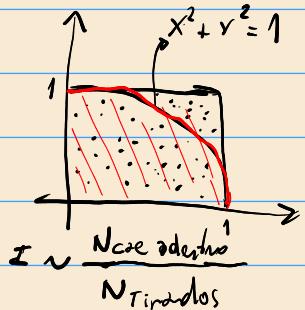


→ Si pudieramos tirar los M estímulos sólo de los "probables", podríamos obtener una buena estimación de $\langle Q \rangle$ con "pocos" M

↳ Esa es la idea del método de Monte Carlo → tirar los estímulos importantes de los muchísimos microestímulos del sistema → **Muestreo de Importancia** (Importance Sampling)

Otro ejemplo: Cálculo de una Integral Unidimensional

Queremos evaluar una integral 1D:



$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (4)$$

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\int_a^b f(x) dx}{(b-a)}$$

puede escribirse como: $I = (b-a) \langle f(x) \rangle$

⇒ podemos evaluar el promedio usando un número muy alto de pasos al alinear L . Va a ser preciso si $L \rightarrow \infty$

⇒ Si tenemos una función que vale casi 0 en todos lados (la probabilidad del Nilo!) y mucho en una pequeña región ⇒ sumar allí es influyente
⇒ Quisiéramos tirar más puntos en las regiones en donde el integrando es significativo → Importance Sampling
¿Cómo hacemos?

* Tomamos el intervalo $(0,1)$

* Elegimos una densidad de probabilidad no negativa $w(x)$ ⇒ (4) puede reescribirse de la forma:

(* $w(x)$ está normalizada)
(por conveniencia tomamos $a=0, b=1$)

$$I = \int_0^1 dx w(x) \frac{f(x)}{w(x)} \quad (5)$$

* Supongamos que $w(x)$ es la derivada de otra función $u(x)$ (no negativa, no decreciente de x) ($w(x) = u'(x) \Rightarrow du = w(x) dx$) ⇒

$u(0)=0$
 $u(1)=1$

$$I = \int_0^1 \frac{du}{w(u)} \frac{f[x(u)]}{w'(u)} \quad (6)$$

* Si consideramos a U como variable de integración $\Rightarrow x$ debe expresarse como función de U

\Rightarrow Si generamos L números aleatorios de U distribuidos uniformemente \Rightarrow

\Rightarrow Estimamos I como:

$$I \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]}$$

$$\frac{1}{w} \dashrightarrow p_\mu^{-1}$$

* Lo bueno que sea la aproximación, depende crucialmente de la elección de $w(x)$.

Calculemos la varianza σ_I^2

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \left\langle \left(\frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle \right) \cdot \left(\frac{f[x(u_j)]}{w[x(u_j)]} - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle \right) \right\rangle$$

* Como son muestras distintas i y j son independientes \Rightarrow Son \otimes todos los términos anulados

$$\Rightarrow \sigma_I^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^L \left\langle \left(\frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle \right)^2 \right\rangle$$

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{L} \left[\underbrace{\left\langle \left(\frac{f}{w} \right)^2 \right\rangle}_{\text{ }} - \underbrace{\left\langle \frac{f}{w} \right\rangle^2}_{\text{ }} \right]$$

* $\sigma_I^2 \propto$ como $\sim \frac{1}{L}$ pero la magnitud de la varianza puede reducirse significativamente eligiendo $w(x)$ de forma tal que $f(x)/w(x)$ sea una función suave de x

* En una situación ideal si $f(x)/w(x) = \text{cte.} \Rightarrow$ la varianza se hace \otimes idénticamente.

Muestreo Uniforme

Ej:
 $w(x) \propto \frac{1}{\Omega}$

* Si $w(x) = \text{cte.}$ (Monte Carlo fuerza bruta), el error puede hacerse muy grande

$$\text{Tenemos } \langle Q \rangle = \frac{\int d\bar{p}^N d\bar{r}^N \delta(\bar{p}^N, \bar{r}^N) e^{-\beta H(\bar{p}^N, \bar{r}^N)}}{\int d\bar{p}^N d\bar{r}^N e^{-\beta H(\bar{p}^N, \bar{r}^N)}}, \quad (7)$$

$\curvearrowright Z_C$

El integrando del numerador de (7) es no nulo sólo para los casos en los cuales el factor de Boltzmann es no nulo \Rightarrow
 conviene hacer un muestreo no uniforme de forma que la función de peso $w(x)$ sea aproximadamente proporcional al factor de Boltzmann

* No podemos usar ese muestreo ponderado porque no conocemos explícitamente como pasar de:

$$\int_0^1 dx w(x) \frac{f(x)}{w(x)} \rightarrow \int_0^1 du \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]}$$

Por ejemplo obtendremos sobre la función de partición. Si la supiéramos no necesitaríamos simulaciones en primer lugar!

factor de Boltzmann = $\frac{e^{-\beta E}}{Z_C}$

No lo sabemos

Estrategia de Importance Sampling

En lugar de que cada estado sea elegido con probabilidad equiprobable (random sampling) con cualquier otro estado, los elegimos tal que la probabilidad de que un estado μ particular sea elegido es

$$p_\mu = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta E_\mu} \Rightarrow p_\mu^{-1} = Z_C e^{\beta E_\mu}$$

El estimador (2) queda:

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^m Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^m p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}} =$$

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^m Q_{\mu_i} \cancel{\frac{1}{Z_C}} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^m \cancel{Z_C} e^{\beta E_{\mu_j}} e^{-\beta E_{\mu_j}}}$$

$$Z_C = Z_C(N, V, T)$$

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{Mi}}{\sum_{i=1}^M 1} \Rightarrow Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{Mi}$$

* Esta expresión Q_M funciona muchísimo mejor que el muestreo equiprobable!

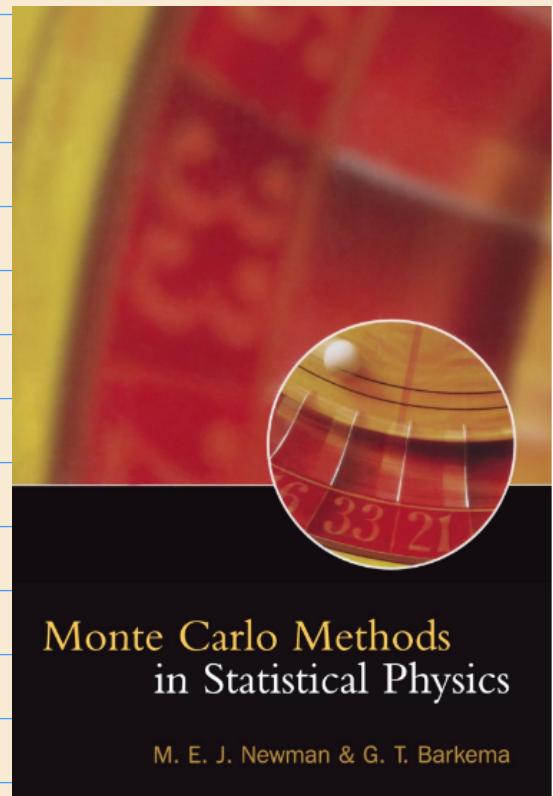
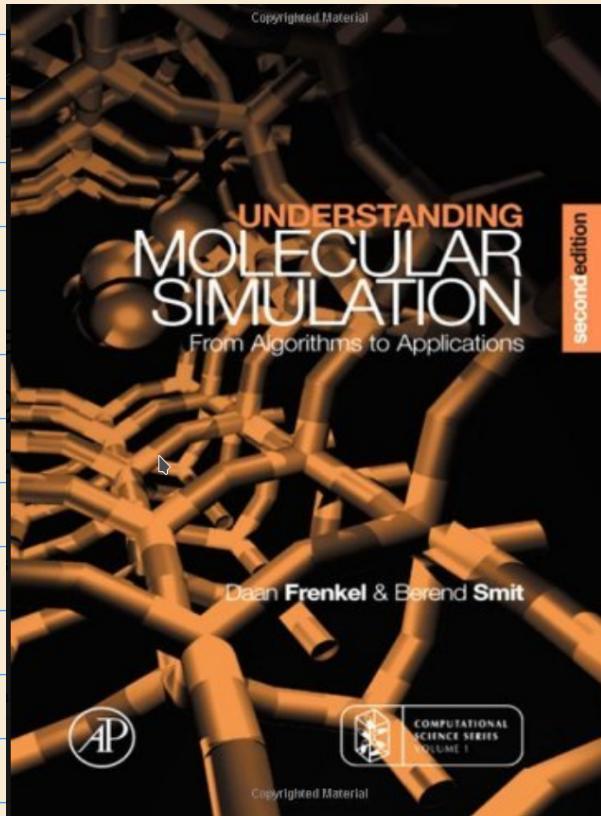
→ Cadena Markov, Método de Metropolis Proxima clase.

Bibliografía

1) Newman y Barkema

2) Smit y Frenkel

Understanding Molecular Simulation
(Segunda Edición)



Monte Carlo (continuación) : Cadenas de Markov

[Clase 8/2025]

$P = e^{-\beta E_i}$
 $\frac{z_c}{z}$

¿Cómo elegimos exactamente los estados tal que cada uno aparezca con una probabilidad tipo distribución de Boltzmann?

Otra solución usual: Cadenas de Markov

Proceso de Markov

- * Objetivo: generar un conjunto de estados al azar de acuerdo con la probabilidad de Boltzmann.
- * Casi todas las simulaciones de Monte Carlo usan procesos de Markov como motor de la generación de estados →



* Dado un estado μ , se genera un nuevo estado ν en forma aleatoria.

* No genera necesariamente el mismo estado cada vez que el estado inicial es μ :

Probabilidad de transición de $\mu \rightarrow \nu$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Probabilidad de generar } \nu \\ \text{dado que el sistema está en } \mu \end{array} \right\} = P(\mu \rightarrow \nu)$$

Para definir un proceso de Markov today las $P(\mu \rightarrow \nu)$ deben satisfacer:

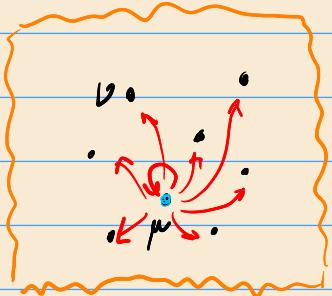
- 1- No cambian con el tiempo.
- 2- Deben depender sólo de las propiedades de los estados μ y ν y de ningún otro estado del sistema por el cual hayan pasado.

Esto implica:

* La probabilidad de que el proceso de Markov genere el estado v cuando el sistema está en μ debe ser la misma toda vez que el sistema visite el estado μ . Esto debe ser así, independientemente del historial de estados por los que se haya pasado.

* La $P(\mu \rightarrow v)$ debe satisfacer:

$$\sum_v P(\mu \rightarrow v) = 1 \quad (1)$$

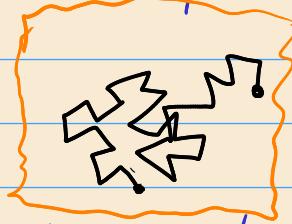


porque los procesos de Markov deben ponerse a punto para generar algún nuevo estado una vez que el sistema está en μ .

* La probabilidad $p(\mu \rightarrow \mu)$ no tiene por qué ser 0 \Rightarrow Existe probabilidad no nula de que el sistema se quede en μ

* En una simulación de MC, usamos el proceso de Markov para generar una cadena de Markov de estados:

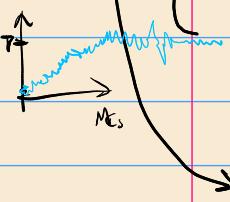
$$\mu \rightarrow v \rightarrow \dots \rightarrow \lambda$$



NVT
TTT

* El proceso de Markov se elige de manera tal que si se conoce lo suficiente, arrancando de cualquier estado, se producirá una secuencia de estados que "spanecen" con la distribución de Boltzmann. (Finalmente el sistema llega a equilibrio o "termaliza").

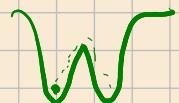
* Es el "mismo" proceso que hace el sistema real con su "computadora analógica" para llegar al equilibrio (Por ejemplo llegan a T ambiente desde un T menor).



El proceso de Markov debe cumplir además:

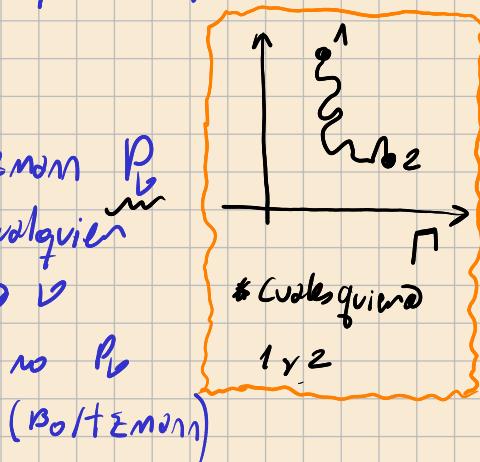
- 1 - Ergodicidad.
- 2 - Balance Detallado (detailed balance).

1. Ergodicidad



* Para un proceso de Markov, debe ser posible alcanzar cualquier estado del sistema desde cualquier otro estado, si esperamos lo suficiente (si "corremos" lo suficiente).

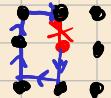
* Cada estado v tiene probabilidad de Boltzmann P_v no nula. Si el estado fuera inaccesible desde cualquier estado $u \rightarrow v$ \Rightarrow La probabilidad de encontrarlo v desde nuestro cadena de Markov sería 0 y no P_v (como necesitamos que sea!).



* Ergodicidad \rightarrow permite hacer 0 alguna probabilidad de transición $P(u \rightarrow v)$ del proceso de Markov pero debe haber al menos un camino de $P(u \rightarrow v)$'s no nulo entre cualesquier dos estados.



[En la práctica]: los algoritmos de Monte Carlo fijan casi todas las probabilidades de transición en 0 y hay que tener cuidado que, al hacerlo, eso no viole el principio de ergodicidad.

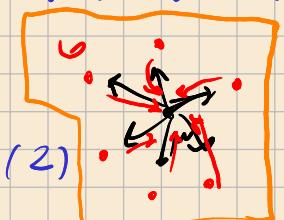


2. Balance de tallado

- * Asegura que generamos la distribución de Boltzmann una vez que el sistema llega a equilibrio y no cualquier otra distribución.
- * Importante: la tasa a la cual el sistema hace transiciones hacia y desde cualquier estado ν debe ser igual:

$P_{\mu\nu}$

$$\sum_{\nu} P_{\mu\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} P_{\nu\mu} P(\nu \rightarrow \mu)$$



Usando la "regla de suma", ecuación (1): $\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1$, reemplazamos en (2):

$$P_{\mu\nu} = \sum_{\nu} P_{\nu\mu} P(\nu \rightarrow \mu) \quad (3)$$

Ejemplo
 $P_{\mu} = \frac{e^{-\beta E_{\mu}}}{Z_c}$

Para cualquier conjunto de probabilidades de transición que satisfacen (3), la distribución de probabilidad P_{μ} será un equilibrio de la dinámica del proceso de Markov.

③ En rigor, (3) no garantiza que la distribución de probabilidades tenderá a P_{μ} desde cualquier estado del sistema. La evolución podría quedar atrapada en un "ciclo límite"

~~~~~ Para más detalles ver Newman y Barkema

↓  
 Se asegura la convergencia a  $P_{\mu}$  pidiendo otras condiciones algo más fuerte:

$$P_{\mu\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = P_{\nu\mu} P(\nu \rightarrow \mu)$$

(4)

Balance Detallado

④ Si se satisface, segundo se satisface (2) y elimina la posibilidad de ciclos límite.

\* Puede hacerse que la cadena de Markov tienda a cualquier distribución  $P_\mu$ , eligiendo un conjunto de probabilidades de transición que cumplen la condición de balance detallado (4)!

↓

Queremos que la distribución de equilibrio sea la de Boltzmann  $\Rightarrow$

$$P_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z}, \quad P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{Z}$$

$\Rightarrow$  reemplazando y reescribiendo (4)

$$\boxed{\text{A.} \quad \frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{P_\nu}{P_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}} \quad (5)$$

$$\text{B.} \quad \sum_\nu P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (\text{ecuación (1)})$$

\* A. y B. son las condiciones que le imponemos a  $P(\mu \rightarrow \nu)$

\* Satisfaciendo A., B. y ergodicidad  $\Rightarrow$  La distribución de equilibrio en el proceso de Markov será la de Boltzmann

Idea de la simulación de Monte Carlo: dado un conjunto de probabilidades de transición, hacemos un programa que ejecute el proceso de Markov y genere una cadena de estados.

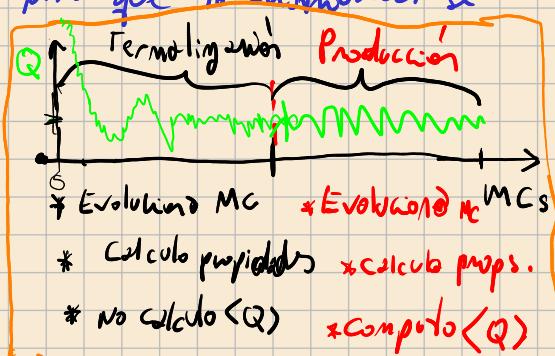
Cuántos?

→ Se ve un poco con la experiencia.

- Esperamos un "tiempo" (varios pasos de simulación) para que la distribución se desarrolle lo suficiente a la de Boltzmann.

- Luego promediamos las variables físicas como

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i}$$



\* Tenemos libertad para elegir los pasos de transición. Por ejemplo:

$$- P(\mu \rightarrow \nu) \propto e^{-\frac{1}{2}\beta(E_\mu - E_\nu)} \quad (\text{es muy mala elección})$$

- Algoritmo de Metrópolis.

\* Los algoritmos típicos frecuentemente no son los mejores para resolver problemas nuevos.

\* Se van a necesitar refinamiento pero el descubro, es el algoritmo básico del Monte Carlo

### Tasas de aceptación (acceptance ratio)

\* Teniendo en cuenta que  $P(\mu \rightarrow \nu)$  puede ser no nula (prob de quedar en caso)  $\Rightarrow$  hacemos  $\mu = \nu$  en (5):

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{P_\nu}{P_\mu} = \frac{\cancel{P_\nu}}{\cancel{P_\mu}} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} = 1 \quad \text{III}$$

$\Rightarrow$  Balance detallado se cumple para cualquier  $P(\mu \rightarrow \nu)$

\* Puede elegirse una  $P(\mu \rightarrow \nu)$  y ajustar  $P(\nu \rightarrow \mu)$  para compensar los cambios y así lograr que  $\sum_v P(\mu \rightarrow v) = 1$  siga siendo válida.

\* Hay que confirmar que  $P(\mu \rightarrow \nu)$  se mantiene.

\* Es útil separar la probabilidad de transición en dos partes:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \underbrace{g(\mu \rightarrow \nu)}_{\substack{\text{Probabilidad} \\ \text{de selección}}} \cdot \underbrace{\Delta(\mu \rightarrow \nu)}_{\substack{\text{Probabilidad} \\ \text{de aceptación}}}$$

$$g(\mu \rightarrow \nu) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{Probabilidad de que dado un estado inicial} \\ \mu \text{ nuestro algoritmo genere un estado objetivo } \nu \end{array} \right\}$$

$$\Delta(\mu \rightarrow \nu) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{Si el sistema está en } \mu \text{ y el algoritmo genera} \\ \text{un estado } \nu, \text{ deberíamos aceptar el estado y cambiar} \\ \text{el sistema a ese estado } \nu \text{ con probabilidad } \Delta(\mu \rightarrow \nu) \end{array} \right\}$$

- \* Si no aceptamos  $v$ , el sistema se queda en  $\mu$
- \* Hay libertad para elegir  $A(\mu \rightarrow v)$  entre 0 y 1, como queramos.
- \* eligiendo  $A(\mu \rightarrow v) = 0 \Rightarrow$  Es elegir  $P(\mu \rightarrow \mu) = 1$   
(por supuesto, no sirve para una simulación real)

El balance detallado queda entonces:

$$\frac{P(\mu \rightarrow v)}{P(v \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow v) A(\mu \rightarrow v)}{g(v \rightarrow \mu) A(v \rightarrow \mu)} \quad (6)$$

\*  $\frac{A(\mu \rightarrow v)}{A(v \rightarrow \mu)}$  puede tomar cualquier valor en  $[0, \infty]$

\*  $g(\mu \rightarrow v) \times g(v \rightarrow \mu)$  pueden tomar cualquier valor

\*  $\sum_v P(\mu \rightarrow v) = 1$  se satisface: el sistema debe terminar en algún estado, pero puede ser también el estado de partida

Hacer Monte Carlo  $\rightarrow$  Implementar un algoritmo que:

- genere nuevos estados  $v \rightarrow$  partiendo de los viejos estados  $\mu$  con probas  $g(\mu \rightarrow v)$
- Aceptar o rechazar los nuevos estados  $v$  con proba  $A(\mu \rightarrow v)$ , que elegimos de manera tal, que se satisfaga (6).

$\Rightarrow$  Este procedimiento satisface todas las condiciones de las cadenas de Markov y produce una cadena de estados que cuando llega al equilibrio satisface Boltzmann

\* Esto funciona pero si las probas  $A(\mu \rightarrow v)$  de aceptación son muy bajas, el algoritmo es ineficiente.

## Tasas de aceptación (acceptance ratio)

Clase 11/2025

{Repaso}   
 Clase 8}

\* Teniendo en cuenta que  $P(\mu \rightarrow \nu)$  puede ser no nula (prob de quedar en caso)  $\Rightarrow$  haremos  $\mu = \nu$  en (5):

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = \frac{1}{\frac{p_\mu}{p_\nu}} = e^{-\beta(E_\mu - E_\nu)} = 1 \quad !!!$$

$\Rightarrow$  Balance detallado se cumple para cualquier  $P(\mu \rightarrow \mu)$

\* Puede elegirse una  $P(\mu \rightarrow \nu)$  y ajustar  $P(\mu \rightarrow \mu)$  para compensar los cambios y así lograr que  $\sum_v P(\mu \rightarrow v) = 1$  siga siendo válida.

\* Hay que confirmar que  $P(\mu \rightarrow \mu)$  se mantenga.

\* Es útil separar la probabilidad de transición en dos partes:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \underbrace{g(\mu \rightarrow \nu)}_{\text{Probabilidad de selección}} \cdot \underbrace{A(\mu \rightarrow \nu)}_{\text{Probabilidad de aceptación}}$$

$g(\mu \rightarrow \nu) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{Probabilidad de que dado un estado inicial} \\ \mu \text{ nuestro algoritmo genere un estado objetivo } \nu \end{array} \right\}$

$A(\mu \rightarrow \nu) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{Si el sistema está en } \mu \text{ y el algoritmo genera} \\ \text{un estado } \nu, \text{ deberíamos aceptar el estado y cambiar} \\ \text{el sistema a ese estado con probabilidad } A(\mu \rightarrow \nu) \end{array} \right\}$

Terminamos Aquí clase 8

El balance detallado queda entonces:

$$\frac{P(\mu \rightarrow v)}{P(v \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow v) \Delta(\mu \rightarrow v)}{g(v \rightarrow \mu) \Delta(v \rightarrow \mu)} \left( = e^{-\beta(E_\mu - E_v)} \right) \quad (1)$$

\*  $\frac{\Delta(\mu \rightarrow v)}{\Delta(v \rightarrow \mu)}$  puede tomar cualquier valor en  $[0, \infty]$

\*  $g(\mu \rightarrow v) \vee g(v \rightarrow \mu)$  pueden tomar cualquier valor.

\*  $\sum_b P(\mu \rightarrow b) = 1$  se satisface: el sistema debe terminar en algún estado, pero puede ser también el estado de partida.

Hacer Monte Carlo  $\rightarrow$  Implementar un algoritmo que:

1 - genere nuevos estados  $v$  a partir de los viejos estados  $\mu$  con probas  $g(\mu \rightarrow v)$

2 - Aceptar o rechazar los nuevos estados  $v$  con proba  $\Delta(\mu \rightarrow v)$ , que elegimos de manera tal, que se satisfaga (1).

$\Rightarrow$  Este procedimiento satisface todas las condiciones de las cadenas de Markov y produce una cadena de estados que cualquier llega al equilibrio satisface Boltzmann.

\* Esto funciona bien si las probas  $\Delta(\mu \rightarrow v)$  de aceptación son muy bajas, el algoritmo es ineficiente.



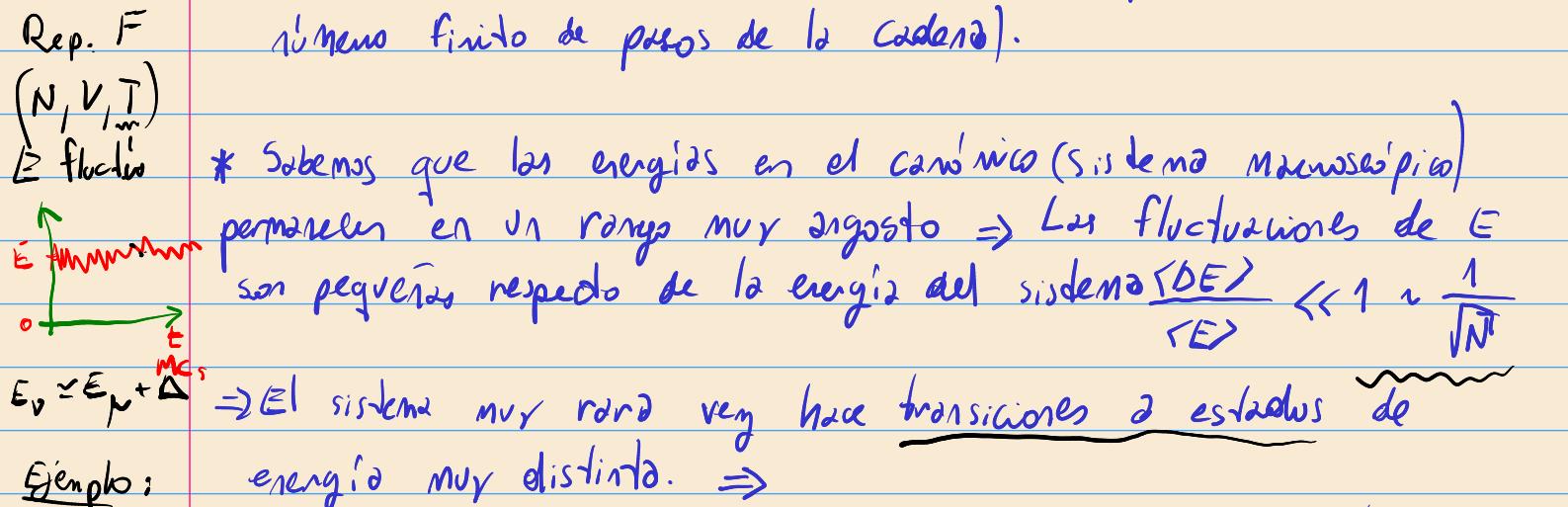
\* Para mantener  $A(\mu \rightarrow \nu)$  razonables conviene incorporar en  $g(\mu \rightarrow \nu)$  lo más posible de las características de los estados  $\mu$  y  $\nu$  y lo menos posible en las probas de aceptación  $A(\mu \rightarrow \nu)$

\* Un buen algoritmo de MC es aquel en que  $A(\mu \rightarrow \nu)$  es lo más alta posible ( $A(\mu \rightarrow \nu) \leq 1$ )

### Algoritmo de Metrópolis (Métropolis et al. (1953))

- Elegir con una dada  $g(\mu \rightarrow \nu)$  un estado  $\nu$  a partir del  $\mu$  original
- Aceptar el estado  $\nu$  con probabilidad  $A(\mu \rightarrow \nu)$ 
  - Si se acepta: cambiamos el sistema al estado  $\nu$  (y olvidamos  $\mu$ !)
  - Si no se acepta: dejamos al sistema en  $\mu$  (y olvidamos  $\nu$ !)
- Se repite el proceso sucesivamente.

\* Los probabilidades de selección  $g(\mu \rightarrow \nu)$  deben elegirse para que se cumpla la condición de ergodicidad ( $\rightarrow$  todo estado debe ser accesible desde cualquier otro en un número finito de pasos de la cadena).



Una forma sencilla de lograr esto en Ising es considerar los estados (nuevos) que difieren del actual sólo en el cambio de un spin (spin flip).



→ Los cambios sucesivos en el sistema, se llaman single-spin-flip dynamics  
Nro. de coordinación de la red

\* Cambiando un spin, el sistema tendrá  $E_{\mu} - E_{\nu} \leq 2ZJ$

Ejemplo: Red cuadrada 2x2 de espines  $E = -J \sum_{i=1}^N \sum_{j \in P.v.} s_i s_j$

$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow & \downarrow & \text{spin flip} & \uparrow & \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \downarrow & \uparrow & \downarrow & & \downarrow & \uparrow & \downarrow \end{matrix}$

$\uparrow = +1$   
 $\downarrow = -1$

sobre todos los espines vecinos del spin  $i$

Energía:  $-4J \rightarrow +4J$

$\Rightarrow |\Delta E| = 8J$  y  $\Delta E \leq 8J$ , en general.

\* Usando single-spin-flip dynamics también nos aseguramos que se cumple con la condición de ergodicidad: Podemos pasar de un estado a cualquier otro con sucesión de spin-flips y cada nuevo paso de la cadena tiene  $P(\mu \rightarrow \nu) \neq 0$  siempre.

### Métropolis para el modelo de Ising

- Los  $g(\mu \rightarrow \nu)$  se eligen iguales para cada posible  $\nu$  (cambios nuevos con un spin-flip de diferencia con  $\mu$ ).
- Toda otra probabilidad de selección tal que se da vuelta mas de un spin tiene  $g(\mu \rightarrow \nu) = 0$

Entonces: si tenemos  $N$  espines → podemos dar vuelta  $N \rightarrow \exists N$  posibles nuevos estados  $\nu \Rightarrow$

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N}$$

$\hookrightarrow N^{10}$  de espines

Probabilidad de selección

Corriente  
(NVT)

$$\frac{P_b}{P_\mu} = \frac{e^{-\beta E_b}/\epsilon_c}{e^{-\beta E_\mu}/\epsilon_c}$$

\* La condición de Balance deballado queda:

$$\frac{P(\nu \rightarrow b)}{P(b \rightarrow \mu)} = \frac{\cancel{g(\nu \rightarrow b)} A(\nu \rightarrow b)}{\cancel{g(b \rightarrow \mu)} A(b \rightarrow \mu)} = \frac{A(\nu \rightarrow b)}{A(b \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_b - E_\mu)}$$

$\Delta(\nu \rightarrow b)$   
 $\nu \quad b$   
 $A(\nu \rightarrow b)$

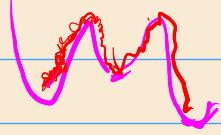
$\Rightarrow$  Tenemos que elegir  $A(\nu \rightarrow b)$  para satisfacer (2)

Para tener  $A$  lo más grande posible conviene tomar el  $A$  más grande de los dos como 1 y ajustar el otro para satisfacer (2)

Vémos:

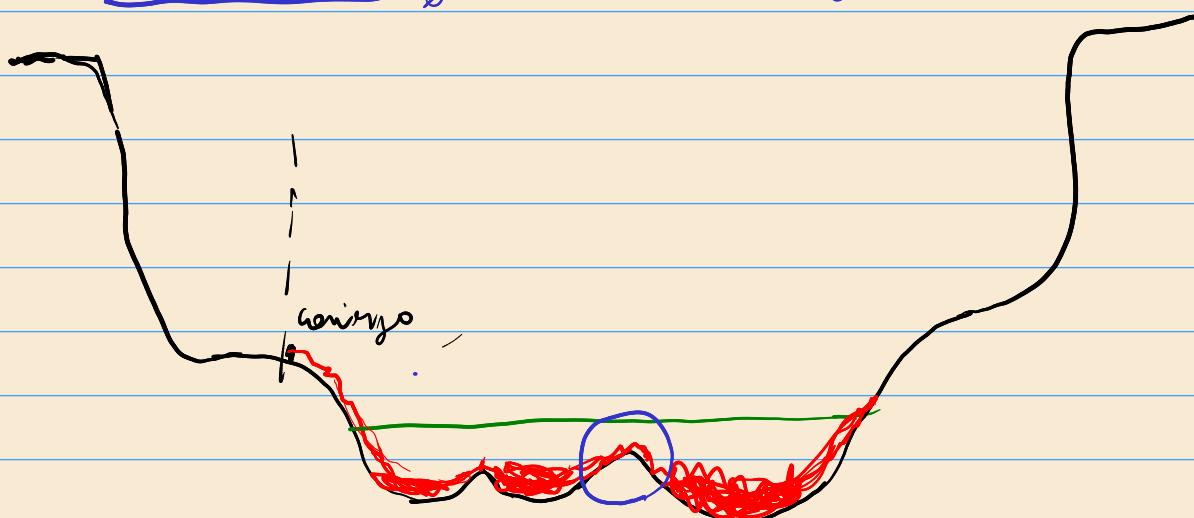
- Si  $E_\mu < E_b \Rightarrow$  el más grande de los  $A$  es  $A(b \rightarrow \mu)$   
 $\Rightarrow$  Tomamos  $A(b \rightarrow \mu) = 1 \Rightarrow A(\nu \rightarrow b) = e^{-\beta(E_b - E_\mu)} E$   
 $\Rightarrow$  La probabilidad de aceptación queda:

$$A(\nu \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(E_b - E_\mu)} & \text{si } E_b - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{si } E_b - E_\mu \leq 0 \end{cases}$$



\* Si elegimos un  $b$  con  $E_b \leq E_\mu \Rightarrow$  Aceptamos siempre la transición a ese estado

\* Si  $E_b > E_\mu$  podemos llegar a aceptar con probabilidad  $e^{-\beta(E_b - E_\mu)}$



## Resumen de Metrópolis Monte Carlo

1. Elegir una partícula al azar (spin). Calcular  $E_\mu$
2. Dar vuelta el spin y calcular  $E_V$
3. Aceptar la nueva configuración de espines (matriz) con probabilidad

$$\begin{matrix} \mu \\ \rightarrow \\ E_\mu \end{matrix}$$

$$A(\mu \rightarrow V) = \min(1, e^{-\beta(E_V - E_\mu)})$$

### Rutina del programa de Monte Carlo (Bloques de Código)

- Ciclo sobre pasos de MC (sens' nro de celdas de Marav)
- Elegir una partícula al azar
- Calcular la energía de una configuración (Calcular la diferencia de energía entre  $E_V$  y  $E_\mu$ )
- Tira otro número al azar para decidir si se acepta la nueva configuración
- Si aceptamos la nueva configuración  $\Rightarrow$  Pasar el sistema a  $V$  (y olvidar  $\mu$ )
- Si no se acepta  $V$ . Dejar el sistema en  $\mu$ . Y olvidar la configuración  $V$
- Calcular variables de interés. Cantidades físicas.

$\leftarrow$   $\langle E \rangle = (E_\mu + E_{\mu'} + E_V + \dots) \frac{1}{N}$

Término Producción



# Detalles del Modelo de Ising e Implementación de Monte Carlo

## Modelo de Ising

Energía del modelo de Ising:

$$H = -J \sum_{i} \sum_{j \in P.V.} s_i \cdot s_j - \mu B \sum_{i=1}^N s_i$$

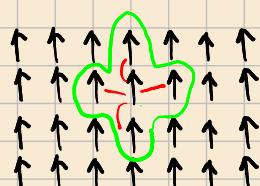
Intercambio entre espines      Interacción con el campo externo (si lo hubiera)



- \* Localmente, disminuye la energía si se alinean los espines ( $\uparrow\uparrow$  ó  $\downarrow\downarrow$ )
- $\Rightarrow$  Los estados de espines alineados son favorecidos energéticamente
- $\Rightarrow$  El sistema presenta transición Ferromagnética. (Estadio Mackówski con magnetización  $M$  distintas de cero)
- \* La temperatura "desordena" el sistema favoreciendo estados con magnetización  $M=0$ .
- \* La "batalla" entre energía y entropía se da así:

$$F = U - TS \quad T \ll \rightarrow \text{Domina minimizar energía}$$

" $F \sim U$ "

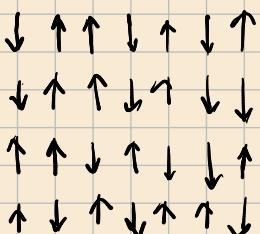


$$M = \sum_i s_i$$

$M > 0 \rightarrow$  Ferromagnético

$$T \gg \rightarrow \text{domina maximizar entropía}$$

" $F \sim -TS$ "



$M \approx 0 \rightarrow$  Paramagnético

\* Espines al azar: up & down ~ equiprobable.

## Cambio de energía en un paso de Monte Carlo

$$E_p \rightarrow E_v \quad * \text{Tomemos } B=0 \quad (\text{sin campo magnético externo})$$

\* Cambia sólo un spin; el spin k-ésimo

$$E_v - E_p = -J \sum_i \sum_{j \in P.V.} s_i^v s_j^v + \sum_i \sum_{j \in P.V.} s_i^m s_j^m$$

$$= -J \sum_{j \in P.V.} s_k^v s_j^v + J \sum_{j \in P.V.} s_k^m s_j^m$$

\* Sólo hay diferencia en  $i=k$

\* No cambian los vecinos ( $s_j^m = s_j^v$ )

$$\Rightarrow \underline{E_v - E_p} = -J \sum_{j \in P.V.} s_j^m (s_k^v - s_k^m)$$

$$e^{-\beta(E_v - E_p)}$$

Véase:

$$* s_i \ s_k^m = +1 \rightarrow s_k^v = -1 \Rightarrow s_k^v - s_k^m = -2$$

$$* s_k^m = -1 \rightarrow s_k^v = +1 \Rightarrow s_k^v - s_k^m = +2$$

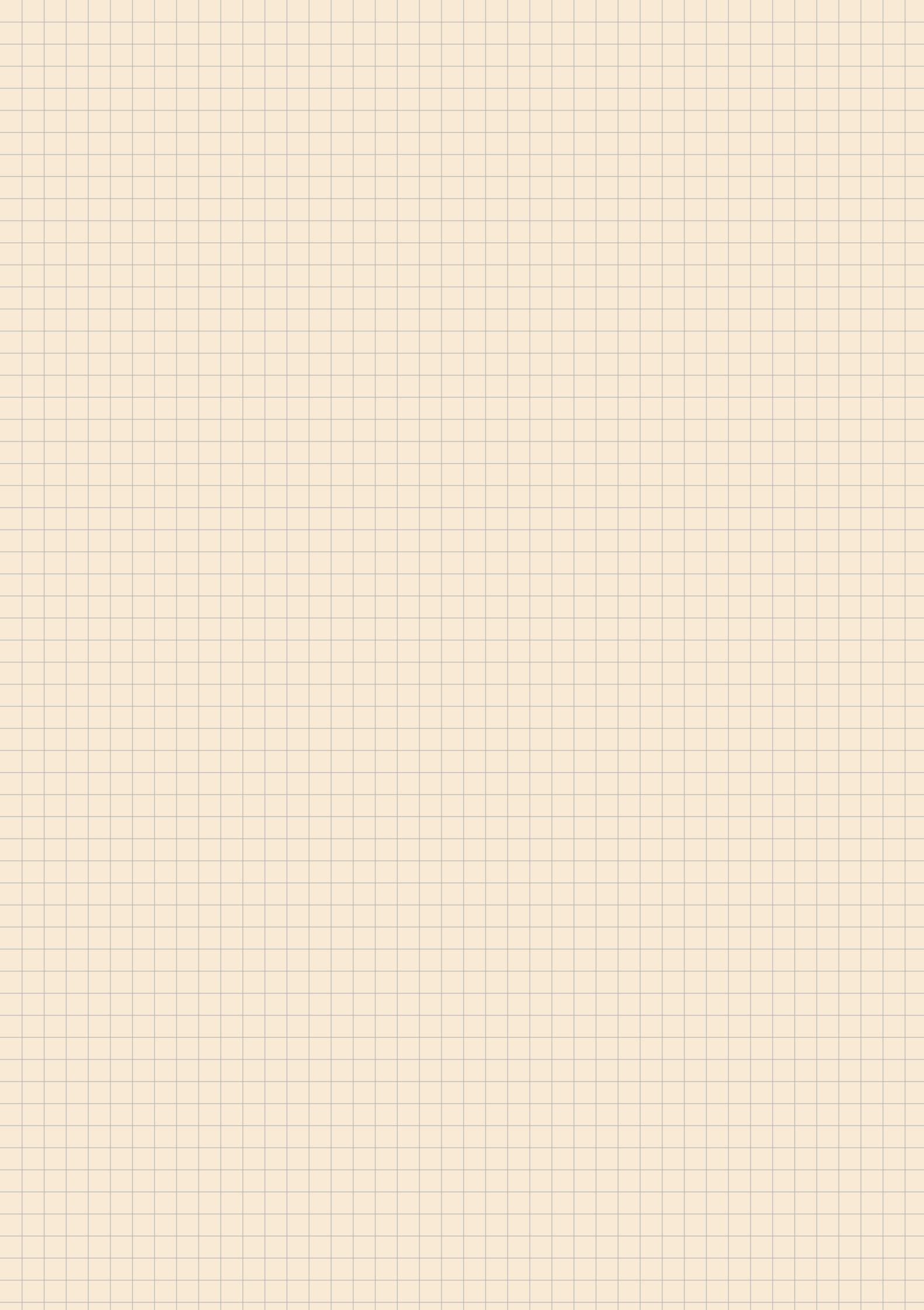
$$\Rightarrow \boxed{s_k^v - s_k^m = -2}$$

\* Ponemos la diferencia de energía en función de la configuración vieja para

$$\Rightarrow \boxed{E_v - E_p = 2J s_k^m \sum_{j \in P.V.} s_j^m}$$

\* Este cálculo permite bajar muchísimo el costo computacional del cálculo de la diferencia de energía entre estados nuevos y viejos: sumamos 2 términos en lugar de  $\frac{1}{2}NZ$  ( $Z=4$ , paraising 2D)

\*  $\Delta E$  queda sólo en función del estado viejo



## Pseudo código del algoritmo de Metrópolis

- Inicializar
- loop sobre pasos de MC
  - Elegir un spin de la muestra al azar. Pártalo  $s_k \rightarrow -s_k$
  - Calcular  $(E_b - E_w)$
  - if  $((E_b - E_w) < 0)$  then
    - Aceptar  $\rightarrow s_k \rightarrow -s_k$
    - else !  $E_b > E_w$
    - $r = \text{uni}()$
    - if  $(r < \Delta(\mu \rightarrow b))$  then
      - Aceptamos  $\rightarrow : s_k \rightarrow -s_k$
    - end if
    - ! Si no cumple, no se acepta: queda estable  $\mu$ . No cambia la muestra
  - end if

Sistema de Ising  
MC NVT, canónico  
 $\rightsquigarrow T$   
 $\langle E \rangle, \langle M \rangle, C_V, \chi$

$$\Delta(\mu \rightarrow b) = e^{-\beta(E_b - E_w)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

~~Calcular magnitudes medias ( $\langle M \rangle, \langle M^2 \rangle, \langle E \rangle, \langle E^2 \rangle$ )~~

end loop MC

## Medición de Cantidades físicas

\*  $\underline{\Delta E_{\text{Mug}}/2} : \Delta E = E_b - E_w$

$$E_b = E_w + \Delta E$$

\* Magnetización:



$$\Delta M = M_b - M_w = \sum_i s_i^b - \sum_i s_i^w = s_k^b - s_k^w = 2s_k^b$$

$$M_b = M_w + 2s_k^b$$

$$E_{\text{med}} = 0$$

$$\text{do } i = 1, N \quad ! \text{ loop MC}$$

$$\vdots$$

$$E_{\text{med}} = E_{\text{med}} + E_i \quad \text{write } (E_i, \Delta E) \quad i, E$$

acumulador

$$\text{end do}$$

$$E_{\text{med}} = E_{\text{med}} / N = \frac{E_1 + E_2 + \dots + E_N}{N}$$

## Calor específico y susceptibilidad magnética

Calor específico

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2 N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

$$C_v \propto \text{Var}(E)$$

$$\langle E^2 \rangle_{\text{med}} = \langle E^2 \rangle_{\text{med}} + \epsilon * \langle E \rangle$$

$\epsilon \approx 2$

Susceptibilidad magnética

$$\chi = \frac{N}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)$$

$$\chi \propto \text{Var}(m)$$

$$\text{valor medio de } m = \frac{\sum m_i}{N}$$

$$\begin{cases} \text{valor cuadrático} \\ \text{medio de } m \end{cases}$$

$$\sum_{i=1}^N m_i^2 = M^2$$

$$M^2 = M^2/N$$

## Funciones de correlación

\* ¿Cuanto tiempo (o pasos de MC) le toma al sistema llegar a otro significativamente diferente?

Otro modo: a un estado en el cual el número de espines diferentes es el de 2 configuraciones distintas elegidas al azar?

→ Funciones de autocorrelación (Time-displaced correlation functions)

Ej.: magnetización

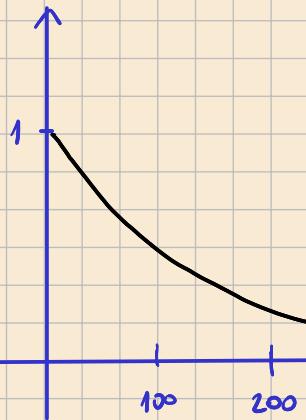
$$C_m = \int dt' (m(t') - \langle m \rangle) (m(t'+t) - \langle m \rangle)$$

$$= \int_{t'=0} dt' (m(t') \cdot m(t'+t) - \langle m \rangle^2)$$

$$C_m = \Delta e^{-\frac{t}{\tau}}$$



$$C_m(t)$$



$$\tau = 100$$

$$\tau_{\text{desc}} = \tau_{\text{desc}} = 200$$

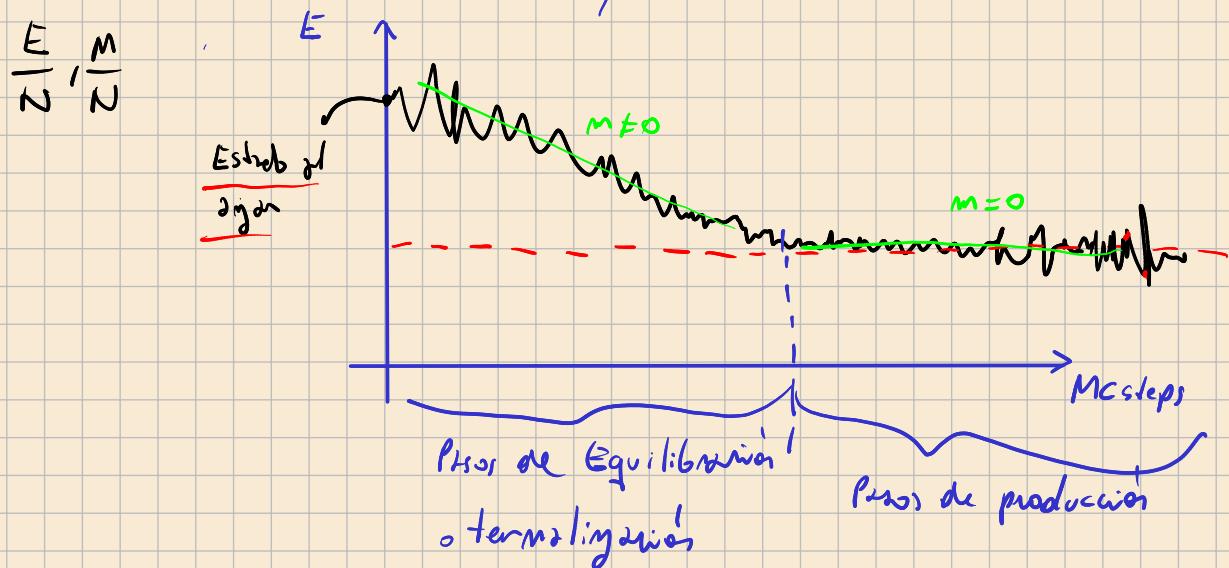
Definimos

tiempo de correlación  $\tau$ : cuando  $C$  cae a  $e^{-1}$

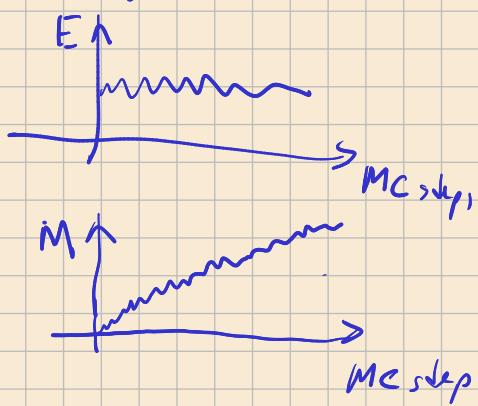
tiempo de descorrelación:  $\tau_{\text{desc}} = 2\tau$

## Equilibración

Equilibrio  $\rightarrow$  probabilidad media de encontrar el sistema en el estado  $m$   $\propto e^{-\beta E_m}$



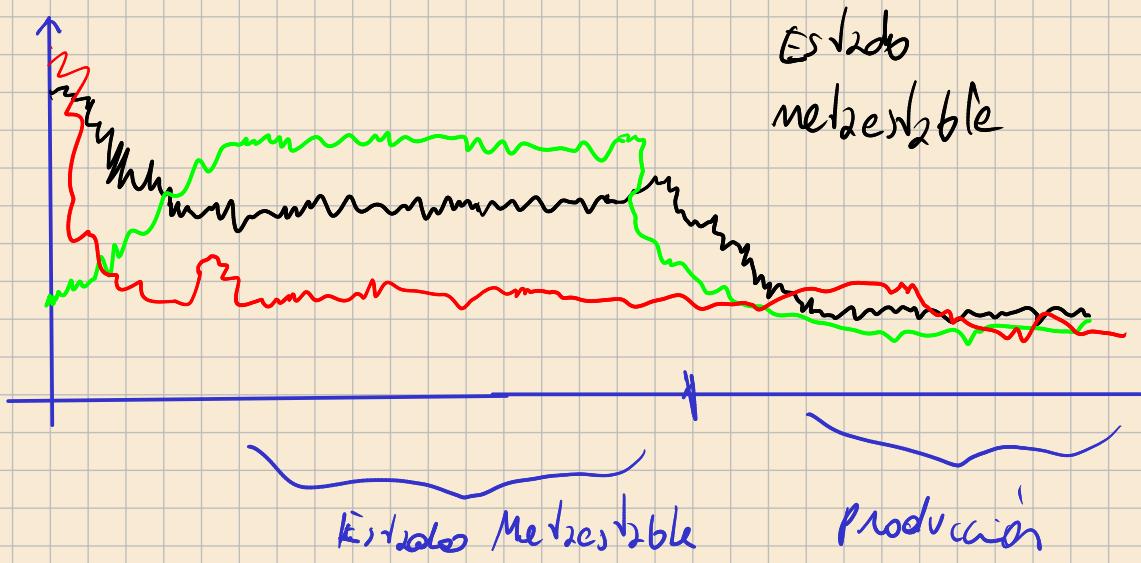
Supongamos estos

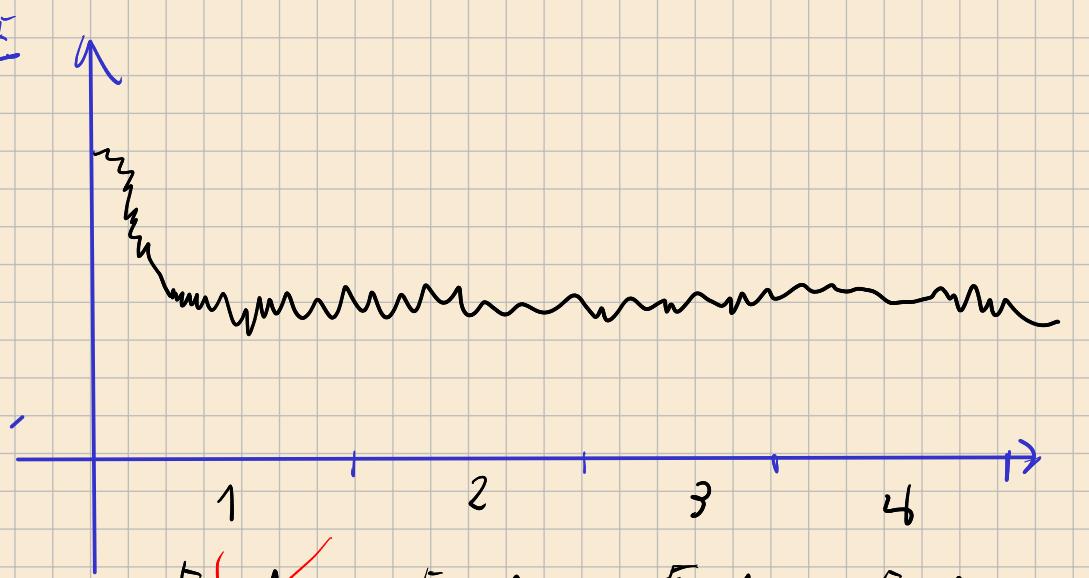


No está equilibrando!



Ej!: Estados metaestables





$$\begin{array}{cccc}
 E/M & E/M & E/M & E/M \\
 \cancel{\langle E \rangle} \cancel{\langle M \rangle} & \langle E_2 \rangle \langle M \rangle & \langle E_3 \rangle \langle M \rangle & \langle E_4 \rangle \langle M \rangle \\
 \hline
 \langle E \rangle = \frac{\langle E_2 \rangle + \langle E_3 \rangle + \langle E_4 \rangle}{3}
 \end{array}$$

Program MC

definir  $m(30,30)$ ,  $k_B, T$

escalar

$E_1, E_0$  escalar?

\* Celdas que pierden microscópicamente → tienen

1c vecinos con 1 o -1 vecinos al azar.

-  $uni() \rightarrow 0, 1$

$$m(i,j) = -1$$

\* Escribir → paralelo. o al dinámico

esta parte matriz

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

# Algunos Comportamientos del Modelo de Ising

Clase 14, 2025

¿Qué esperamos observar en las simulaciones?

\* Magnetización por spin fase Ferromagnética fase paramagnética

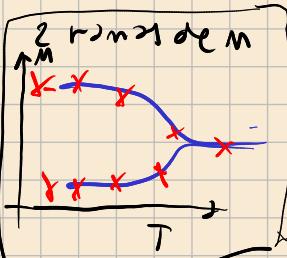
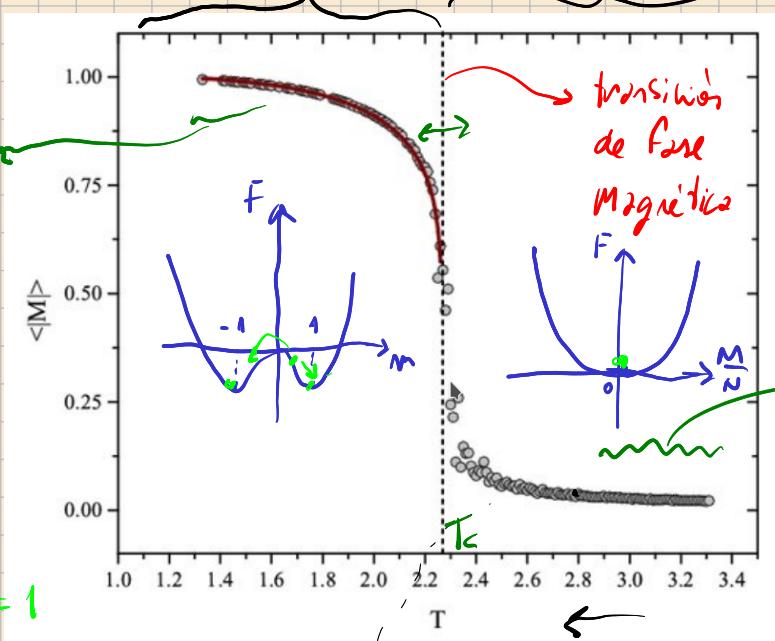
$$M = \sum_{i=1}^N s_i \quad T < M \rightarrow 1$$

$$M = \sum_{i,j} s_{ij}$$

$N = L \times L$  ( $n^2$  spins)

$\langle M \rangle, \langle M^2 \rangle$

$$\bar{m} = \frac{\langle M \rangle}{N} \quad \text{Todos up} \quad \frac{N \times 1}{N} = 1$$



$T \gg, M \approx 0$

diff de F  $\Rightarrow \Delta F$



\* Calor espléndido

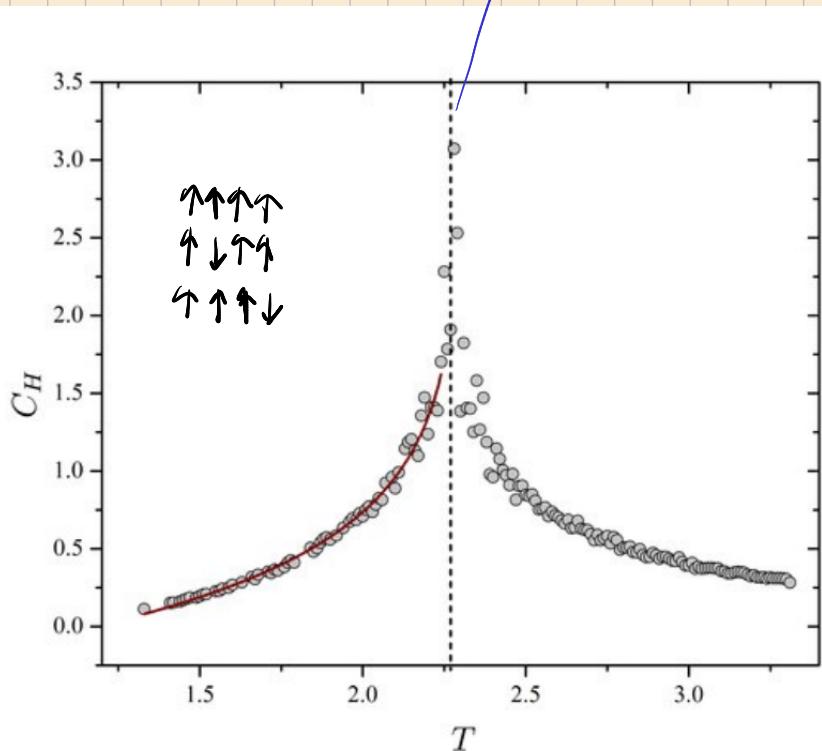
$$\langle E \rangle, \langle E^2 \rangle \rightarrow \sqrt{\ln(E)} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

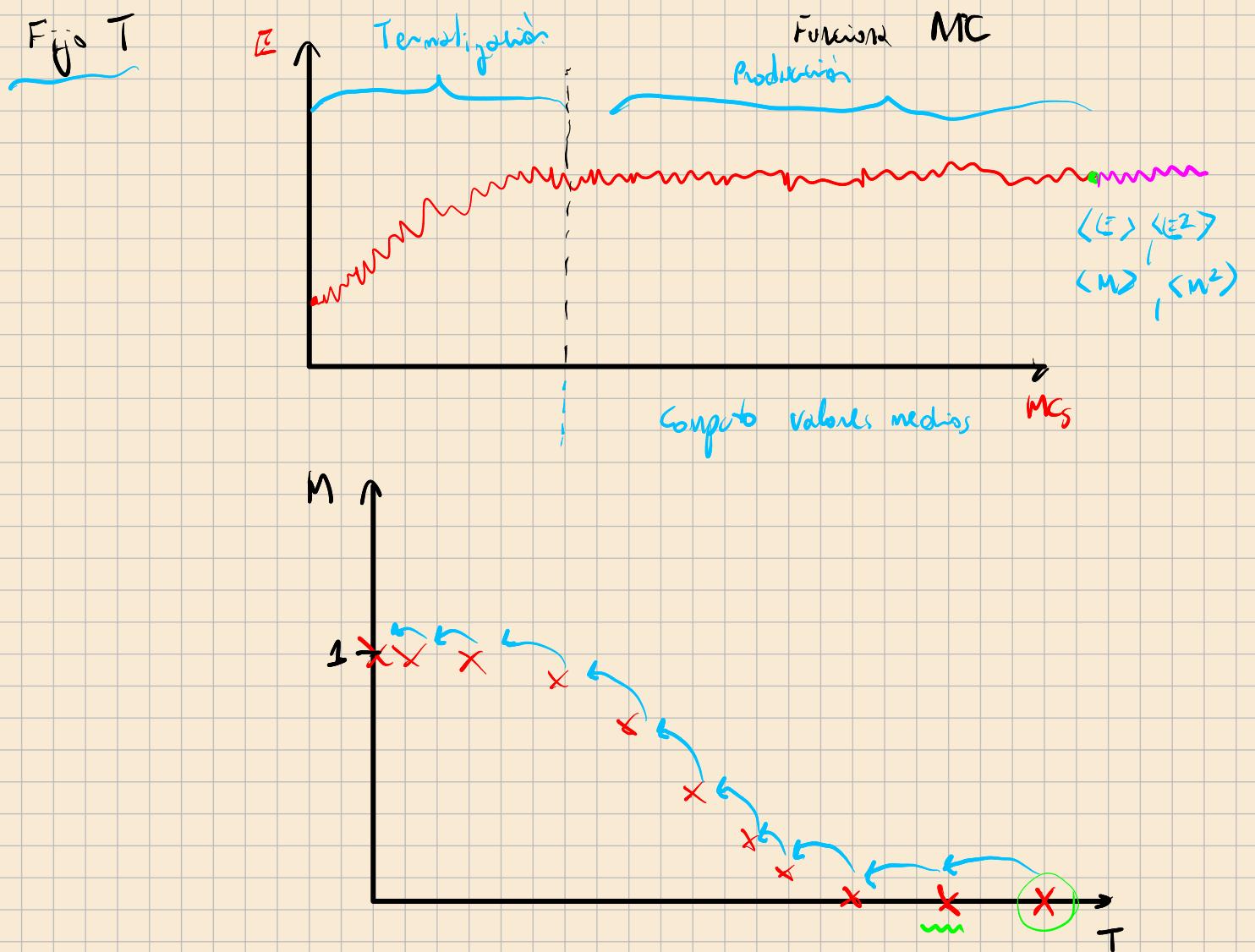
$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$

Susceptibilidad M

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial T}$$

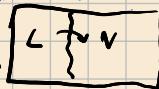
$\langle M \rangle, \langle M^2 \rangle$





Criterio: Primera medida de una dada  $T \rightarrow$  usar las últimas  
 (ternalizadas) de la  $T$  anterior.

## Monte Carlo Iso térmico - Isobárico (NpT)

- \* NpT-constante → puede usarse para encontrar las ecuaciones de estado de un sistema dado.
- \* NpT - MC se utiliza también para simular sistemas en la vecindad de un punto crítico en una transición de 1er orden. (Ej: líquido-vapor)
- \* A p=cte el sistema "es libre" de transformarse completamente a la fase de menor energía de Gibbs. Coexistencia líquido-vapor 
- \* A NVT, el sistema puede quedarse en una densidad en la que prefiere tener coexistencias de fases (coexistencias en 2 fases de densidades distintas) pero no realiza la transición por efectos de tamaño finito.

## Derivación del método NpT-MC vía base Mecánico-Estadística

$$E = E_C + N\epsilon$$

Sist. de N átomos. Función de partición canónica:  
Sist. de integrar  
2 energías  
kinética.

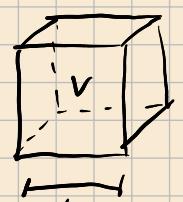
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

$$Z_C(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int_0^L \dots \int_0^L e^{-\beta U(r_i)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

(NVT)

$$Z_C = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E_i}$$

Energía potencial /  
Conteo correcto de Boltzmann



\* Asumimos cubo cúbico:  $V = L^3 \Rightarrow L = V^{1/3}$

⇒ Definimos coordenadas escaladas  $\bar{s}_i^n$  como:

$$\bar{r}_i = \frac{\vec{r}_i}{L} \quad \text{con } i=1, \dots, N \quad \Rightarrow \quad d\bar{r}_i = L d\bar{s}_i \quad (|\bar{s}_i| < 1).$$

Insertamos en (1):  $\bar{r}_i = \bar{s}_i L$

$$Z_C = \frac{V^N}{N!} \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\bar{s}_1 \dots d\bar{s}_N e^{-\beta U(\bar{s}_1^n, \dots, \bar{s}_N^n)}$$

$$V = L^3$$

Energía libre:

$$F = -k_B T \ln(Z_C) = -k_B T \ln\left(\frac{V^N}{N!}\right) - k_B T \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\bar{s}_1 \dots d\bar{s}_N e^{-\beta U(\bar{s}_1^n, \dots, \bar{s}_N^n)}$$

$$= F_{\text{id}}(N, V, T) + F_{\text{ex}}(N, V, T)$$

Contribución de gas ideal = exceso" respecto del ideal

Nota: detalle de la cuenta con las velocidades (o momentos)

$$E_C = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m} \quad \bar{p}_i^2 = p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2$$

$$e^{-\beta \frac{p_{x,i}^2}{2m}} \cdot e^{-\beta \frac{p_{y,i}^2}{2m}} \cdot e^{-\beta \frac{p_{z,i}^2}{2m}}$$

$$Z_K = \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty d\bar{p}_1 \cdots d\bar{p}_N \exp \left( -\sum_{i=1}^N \beta \frac{p_i^2}{2m} \right) = \prod_{i=1}^N \int_0^\infty d\bar{p}_i e^{-\beta \frac{\bar{p}_i^2}{2m}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0.$$

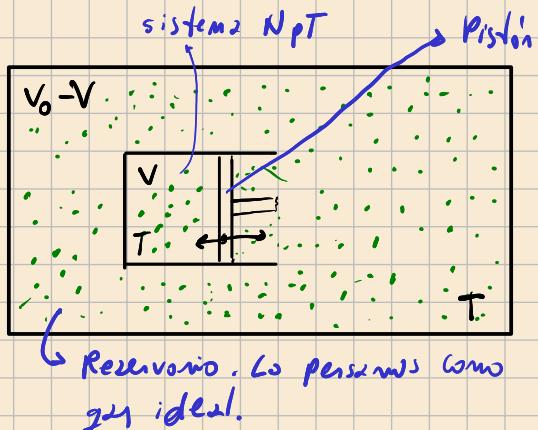
Integral gaussiana  $\rightarrow$   
solo analiticamente

Partiendo a  $N \rho T \dots$

-  $V_0 \rightarrow$  fijo

-  $M \rightarrow$  N° total de partículas

-  $M-N$  partículas como gas ideal en el volumen  $V_0 - V$



$\Rightarrow$  La función de partículas del sistema compuesto es el producto de las funciones de partículas de cada subsistema:

$$Z_c = Z_c^{(N)} \cdot Z_c^{(M-N)} = \frac{V^N \cdot (V_0 - V)^{M-N}}{\frac{1}{N! (M-N)!}} \int d\vec{s}^{(M-N)} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N; L)}$$

\* La integral sobre  $s^{M-N}$  da 1

\* Asumimos que la longitud de onda térmica  $\lambda$  de todas las partículas es  $\lambda = \sqrt{\frac{h}{2\pi mk_B T}}$

$$\Rightarrow F^{tot} = -k_B T \ln (Z_c(N, M, V, V_0, T))$$

\* Si el pistón puede moverse y por lo tanto fluctúa  $V$ , el valor más probable de  $V$  es el que minimiza  $F^{tot}$  (lo del sistema combinado)  $\Rightarrow$  La densidad de probabilidad  $p(V)$  de que el subsistema tenga volumen  $V$  está dada por:

$$p(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N; L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N; L)}} \quad (2)$$

$\Rightarrow$  Tomemos el límite en que el volumen de reservorio tiende a infinito

$$\begin{cases} V_0 \rightarrow \infty \\ M \rightarrow \infty \\ \frac{M-N}{V_0} \rightarrow \rho \end{cases}$$

$\Rightarrow$  En este límite, un pequeño cambio de volumen no cambia la presión

⇒ El sistema grande actúa como básculo para el sistema de  $V$  (pequeño) ⇒ Podemos simplificar:

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \xrightarrow{*} V_0^{M-N} e^{- (M-N) \frac{V}{V_0}}$$

$$\textcircled{*} V_0 > V \Rightarrow 1 - \frac{V}{V_0} \approx e^{-\frac{V}{V_0}} \Rightarrow \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \approx e^{- (M-N) \frac{V}{V_0}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-V}{V_0}\right)^n \cdot \frac{1}{n!} \approx 1 - \frac{V}{V_0}$$

Además, si  $M-N \rightarrow \infty \Rightarrow e^{- (M-N) \frac{V}{V_0}} \approx e^{-\rho V} = e^{-\beta p V}$

$$\rho = \frac{M-N}{V_0}$$

$\textcircled{**}$  gas ideal:  $\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \beta P$

$$\begin{aligned} P V &= N k_B T \\ \frac{1}{k_B T} P &= \frac{N}{V} = \rho \end{aligned}$$

Reemplazando en (2):

$$\frac{P(V)}{N!} = \frac{\sqrt{N} e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N e^{-\beta p V'} \int d\bar{s}'^N e^{-\beta U(\bar{s}'^N; L)}}$$

y la función de partition queda:

$$Z(N, p, T) = \frac{\beta P}{N!} \int dV V^N e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)} \quad (3)$$

En este límite de  $\left\{ \begin{array}{l} V_0 \rightarrow \infty \\ M-N \rightarrow \rho \end{array} \right. \text{, la diferencia de energía libre entre el sistema combinado y el gas ideal en función del sistema de } N \text{ partículas es la energía libre de Gibbs:}$

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Z(N, p, T)$$

### Monte Carlo

Probabilidad de encontrar al sistema pequeño en una dada configuración  $\{\bar{s}^N\}$  con un volumen  $V$  es:

$$P(V; \bar{s}^N) \propto V^N e^{-\beta p V} e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}$$

$$P(v, \bar{s}^N) \propto e^{-\beta(U(\bar{s}^N, v) + pV - \frac{N}{\beta} \ln V)}$$

(4)

$$\bar{s}^N \rightarrow \{\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_N\}$$

- \* Podemos hacer muestreo de Metrópolis en las coordenadas  $\bar{s}^N$  y el volumen  $V$
- \*  $V$  se tratará como una coordenada adicional y los intentos de movimiento de  $V$  satisfarán la misma distribución (4) que los de  $\bar{s}^N$
- "Movimiento" de volumen  $V \rightarrow V' = V + \Delta V$

$\Delta V \equiv$  número aleatorio distribuido uniformemente en  $[-\Delta V_{\max}, +\Delta V_{\max}]$

$\Rightarrow$  Se acepta el cambio de volumen con probabilidad

$$V \rightarrow V'$$

$$P_{acc}(0 \rightarrow 1) = \min(1, e^{-\beta \{U(\bar{s}^N, V') - U(\bar{s}^N, V)\} + p(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left( \frac{V'}{V} \right)})$$

$$\bar{s}_k \rightarrow \bar{s}'_k$$

$$\bar{s}'_k = \bar{s}_k + \Delta s$$

$$P_{acc}(0 \rightarrow 1) = \min(1, e^{-\beta (U(\bar{s}'^N, v) - U(\bar{s}^N, v))})$$

Repaso clase 14:

## Monte Carlo Isotérmico - Isobárico ( $NpT$ )

Clase 15, 2025

- \*  $NpT$ -constante  $\rightarrow$  puede usarse para encontrar las ecuaciones de estado de un sistema dado.
- \*  $NpT$  - MC se utiliza también para simular sistemas en la vecindad de un punto crítico en una transición de 1er orden. (Ej: líquido-vapor)
- \* A  $p=0$  el sistema "es libre" de transformarse completamente a la fase de menor energía de Gibbs.
- \* A  $NVT$ , el sistema puede quedarse en una densidad en la que prefiere tener coexistencia de fases (coexistir en 2 fases de densidades distintas) pero no realizar la transición por efectos de tamaño finito.

## Derivación del método $NpT$ -MC vía Mecánico-Estadística

$$E = E_{\text{C}} + NkT$$

Sistema de  $N$  átomos. Función de partición canónica:

$$Z_C = \sum_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N} e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}$$

Solo de integrar 12 energías cinéticas.

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$Z_C(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int_0^L \dots \int_0^L d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}$

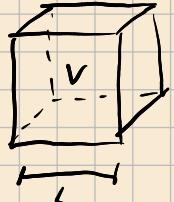
Conteo corriente de Boltzmann

Energía potencial

$\star$  Asumimos Caja cúbica:  $V = L^3 \Rightarrow L = V^{1/3}$

$\Rightarrow$  Definimos coordenadas escaladas  $\vec{s}^N$  como:

$$\vec{r}_i = L \vec{s}_i \quad \text{con } i = 1, \dots, N \quad \Rightarrow \quad d\vec{r}_i = L d\vec{s}_i \quad (|\vec{s}_i| < 1).$$



Insertamos en (1):

$$Z_C = \frac{V^N}{N!} \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N, L)}$$

$U$  depende de las coordenadas reales

$$\vec{r}_i = \vec{s}_i L$$

$$V = L^3$$

Energía libre:

$$F = -k_B T \ln(Z_C) = -k_B T \ln\left(\frac{V^N}{N! L^3}\right) - k_B T \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}^N, L)}$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + 0$$

gas ideal

$$= F^{\text{id}}(N, V, T) + F^{\text{ex}}(N, V, T)$$

contribución de gas ideal

= exceso" respecto del ideal

Integración de los momentos). Origen del término  $\frac{1}{x^{3N}}$

Nota: detalle de la cuenta con las velocidades / o momentos

$$E_C = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m} \rightarrow \bar{p}_i^2 = p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2 \quad e^{-\beta \frac{p_{x_i}^2}{2m}} \cdot e^{-\beta \frac{p_{y_i}^2}{2m}} \dots e^{-\beta \frac{p_{z_i}^2}{2m}}$$

$$Z_K = \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty d\bar{p}_1 \cdots d\bar{p}_N \exp \left( -\sum_{i=1}^N \beta \frac{p_{x_i}^2}{2m} \right) = \prod_{i=1}^N \int_0^\infty d\bar{p}_i e^{-\beta \frac{p_{x_i}^2}{2m}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0.$$

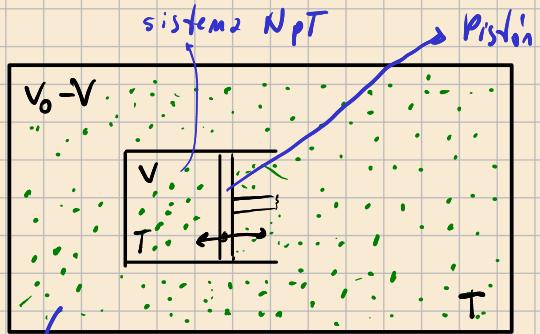
Integral gaussiana  $\rightarrow$   
solo analíticamente

Pasando a  $N_{\text{PT}}$  ...

-  $V_0 \rightarrow \text{fijo}$

-  $M \rightarrow \text{nº total de partículas}$

-  $M-N$  partículas como gas ideal en el volumen  $V_0 - V$



Reservorio. Lo pensamos como gas ideal.

⇒ La función de partition del sistema compuesto es el producto de las funciones de partículas de cada subsistema:

$$Z_c = Z_c^{(N)} \cdot Z_c^{(M-N)} = \frac{V^N \cdot (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\vec{s}^{(M-N)} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}, L)}$$

$\lambda^{3(M-N)} \cdot \lambda^{3N}$

\* La integral sobre  $s^{M-N}$  da 1

\* Asumimos que la longitud de onda térmica  $\lambda$  de todas las partículas es  $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$

$$\Rightarrow F^{\text{tot}} = -k_B T \ln (Z_c(N, M, V, V_0, T))$$

\* Si el pistón puede moverse y por lo tanto fluctúa  $V$ , el valor más probable de  $V$  es el que minimiza  $F^{\text{tot}}$  (la del sistema combinado)  $\Rightarrow$  La densidad de probabilidad  $p(V)$  de que el subsistema tenga volumen  $V$  está dada por:

$$p(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int d\vec{s}^N e^{-\beta U(\vec{s}, L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\vec{s}'^N e^{-\beta U(\vec{s}', L)}} \quad (2)$$

⇒ Tomamos el límite en que el volumen del reservorio tiende a infinito

$$\begin{cases} V_0 \rightarrow \infty \\ M \rightarrow \infty \\ \frac{M-N}{V_0} \rightarrow p \end{cases}$$

En este límite, un pequeño cambio de volumen no cambia la presión

→ El sistema grande actúa como básculo para el sistema de V (pequeño) → Podemos simplificar:

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \xrightarrow{*} V_0^{M-N} e^{-\frac{(M-N)V}{V_0}}$$

$$\textcircled{*} \quad V_0 > V \Rightarrow 1 - \frac{V}{V_0} \approx e^{-\frac{V}{V_0}} \Rightarrow \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \approx e^{-\frac{(M-N)V}{V_0}}$$

$$\text{Además, si } M-N \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-\frac{(M-N)V}{V_0}} \xrightarrow{\text{**}} e^{-\beta p V} = e^{\frac{M-N}{V_0}}$$

$$\textcircled{**} \quad \text{gas ideal: } \rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \underline{\underline{\rho}} \quad \begin{pmatrix} PV = Nk_B T \\ \frac{1}{k_B T} P = \frac{N}{V} = \rho \end{pmatrix}$$

Reemplazando en (2) :

$$\rho(V)_{\text{NpT}} = \frac{\sqrt{N} e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}}{\int_0^{V_0} dV' V'^N e^{-\beta p V'} \int d\bar{s}'^N e^{-\beta U(\bar{s}'^N; L)}}$$

y la función de partition queda:

$$Z_{\text{II}} \equiv Z(N, p, T) = \frac{\rho p}{\lambda^{3N} N!} \int dV V^N e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)} \quad (3)$$

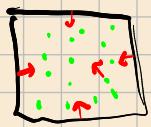
En este límite de  $\left\{ \frac{V_0 \rightarrow \infty}{N \rightarrow \infty}, \frac{M-N}{V_0} \rightarrow \rho \right\}$ , la diferencia de energía libre entre el sistema combinado y el gas ideal en ausencia del sistema de  $N$  partículas es la energía libre de Gibbs:

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Z(N, p, T)$$

Monte Carlo

Probabilidad de encontrar al sistema pequeño en una dada configuración  $\{\bar{s}^N\}$  con un volumen  $V$  es:

$$P(V; \bar{s}^N) \propto V^N e^{-\beta p V} e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}$$



$$P(s_i | s^N) \propto e^{-\beta(U(s^N, v) + pV - \frac{N}{\beta} \ln V)} \quad (4)$$

$$\bar{s}^N \rightarrow \{\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_N\}$$

\* Podemos hacer muestreo de Metrópolis en las coordenadas  $\bar{s}^N$  y el volumen  $V$

\*  $V$  se tratará como una coordenada adicional y los intentos de movimiento de  $V$  satisfarán la misma distribución (4) que los de  $\bar{s}^N$

"Movimiento" de volumen  $V \rightarrow V' = V + \Delta V$

$\Delta V \equiv$  número aleatorio distribuido uniformemente en  $[-\Delta V_{\max}, +\Delta V_{\max}]$

$\Rightarrow$  Se acepta el cambio de volumen con probabilidad

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta \{U(\bar{s}^N, V') - U(\bar{s}^N, V)\} + p(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left( \frac{V'}{V} \right)})$$

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta (U(\bar{s}'^N, V) - U(\bar{s}^N, V))})$$

$$\begin{aligned} \bar{s}_k &\rightarrow \bar{s}'_k \\ \bar{s}'_k &= \bar{s}_k + \Delta \bar{s} \end{aligned}$$

## Detalles de la simulación de Monte Carlo

- \* ¿Con qué frecuencia se intenta el cambio de volumen?
- \* Un intento de cambio de volumen requiere recalcular todas las interacciones intermoleculares.  $\Rightarrow$  cambia la distancia relativa entre todas las partículas
  - $\Rightarrow$  Es comparable a realizar  $N$  intentos de movimiento de partículas
- \* Para garantizar simetría de la cadena de Markov, los movimientos no deben intentarse periódicamente (Ej: después de  $j$  intentos de mover partículas).
- \* Mejor es fijar una probabilidad de  $1/N$  de intentar "movimiento volumen" en lugar de partículas

## Cambio de los potenciales con las distancias interatómicas

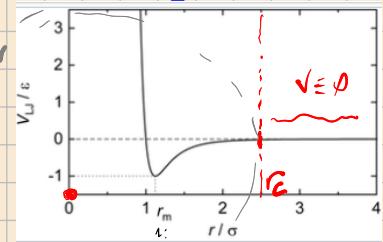


\* Los potenciales son sumas de potencias de distancias interatómicas o sus combinaciones lineales (Ej: Lennard-Jones  $V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]$ )  
 ⇒ se puede hacer el intento de cambio de volumen a bajo costo computacional:



$$U_n = \sum_{i < j} \epsilon \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n = \sum_{i < j} \epsilon \underbrace{\left( \frac{\sigma}{L s_{ij}} \right)^n}_{b_{ij}}$$

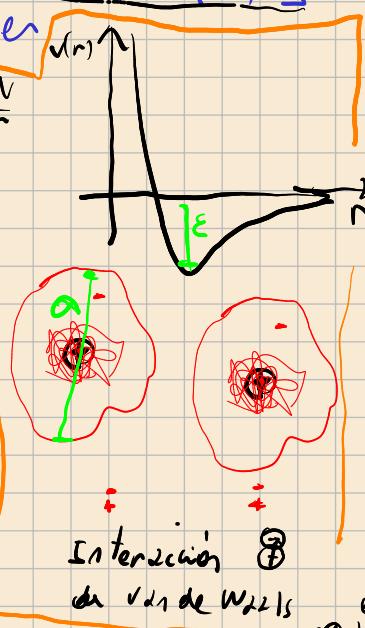
⇒ si intentamos el cambio  $L \rightarrow L'$ :



$$U_n(L') = \left( \frac{L'}{L} \right)^n U_n(L)$$

(1)

$$F_n = -\frac{dV}{dr}$$



Interción  $\oplus$   
de  $r_{12}$  de Wards

\* Al ser de bajo costo, puede intentarse  $V \rightarrow V'$  con alta frecuencia  $\sim \sqrt{n}$

[\* Observación: (i) asume que el cut-off  $r_c$  escala con  $L$   
 $\Rightarrow r'_c = \left( \frac{L'}{L} \right) r_c \Rightarrow$  Debe calcularse la contribución de la sola del potencial  
 [Lo referido al cut-off de potencial  $r_c$ , se verá mejor más tarde]

## Pseudo-código de MC-NpT

program mc-NpT

loop de MC

do icycle = 1, ncycle

rn = jnd \* (npoint + 1) + 1

if (rn <= npoint) then

si rn es N+1

call Mc-move()

→ intento mover partícula.

else

call Mc-vol()

→ intento cambiar volumen

end if

if (mod (icycle, nswnp) == 0) call mide()

end do ! MC loop

end program



## Ejemplo: Aplicación a la Ecación de estado del fluido LS

- \* Se puede encontrar la densidad media  $\langle \rho \rangle$  en función de la presión  $p$  a una dada temperatura  $T$   $\rightsquigarrow$  Ecación de Estado

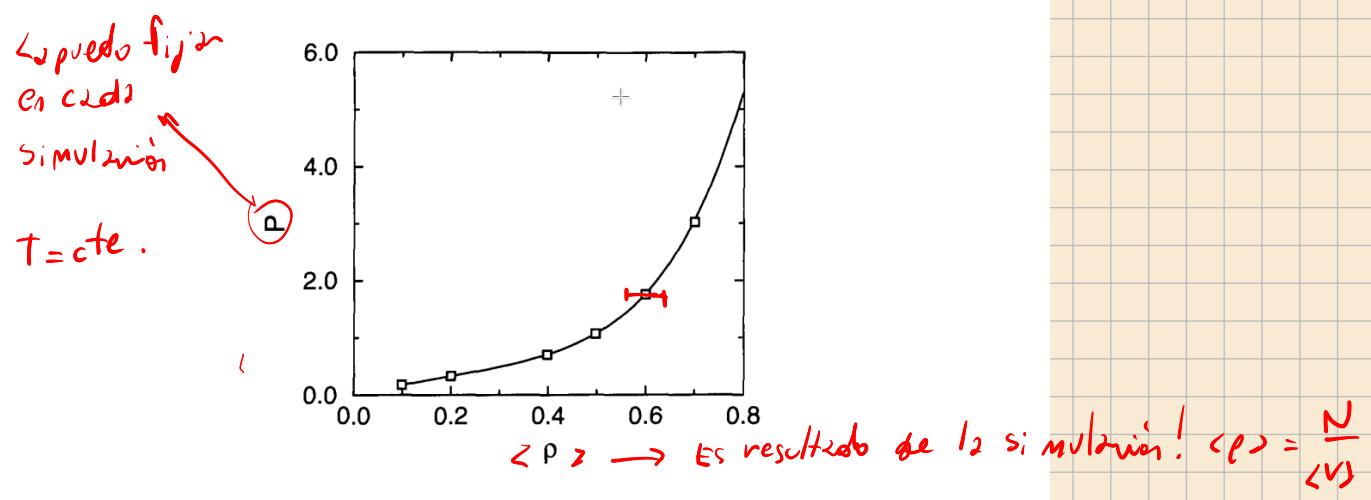


Figure 5.3: Equation of state of the Lennard-Jones fluid as obtained from N,P,T simulations; isotherms at  $T = 2.0$ . The solid line is the equation of state of Johnson *et al.* [62] and the squares are the results from the simulations ( $N = 108$ ).

Fte: Frinkel, Smil

## Monte Carlo en ensemble Gran Canónico

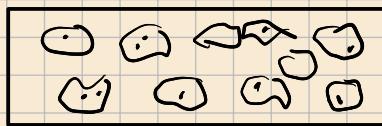
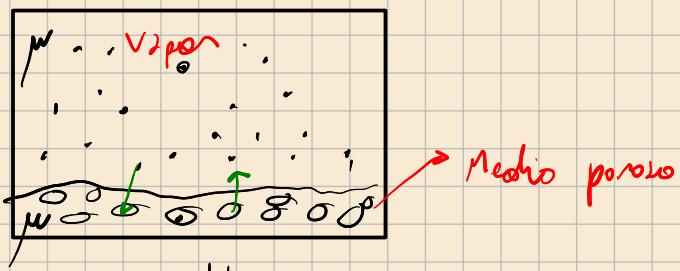
$$\mu V T$$

sirve para estudiar

\* Problemas de adsorción

\* Problemas abiertos (puede fluctuar el número de partículas)

### Ejemplo: medio poroso



Permito que fluctue  $N$

→ se crean o se

dstruyen partículas

Variante de ésta: simulación Semigranítica: una clase de partícula se convierte a otra. { }

## Comentario sobre Mecánica estadística:

Metrópolis sirve para obtener valores medios sobre el ensemble pero no para estimar la integral  $Z_C = \int d\bar{r}^N e^{-\beta U(\bar{r})}$  directamente

→  $Z_C$  mide el volumen efectivo en el espacio de fases configuracional accesible al sistema (en esa condición física)

→ Metrópolis no puede usarse para medir propiedades termodinámicas que dependen explicitamente de la integral de configuración

→  $F, S, G$   
mínima

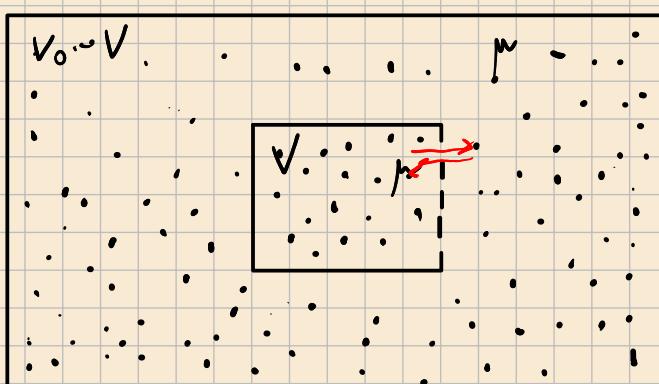
Pero sí puede usarse para medir diferencias de energías libres entre dos estados posibles de un sistema de  $N$  cuerpos.

→ Se utiliza eso para derivar la forma de simular un sistema en el ensemble gran canonico ( $\mu, V, T$ ).

El punto de partida es la función de partición de un sistema combinado de  $N$  partículas en  $V$  y  $M-N$  partículas de un gas ideal en un volumen  $V_0 - V$ :

$$Z(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\bar{s}^{M-N} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s})} \quad (2)$$

Pero ahora, en lugar de fluctuar el volumen, fluctúa el  $N$  de partículas



[cálculos de Mecánica estadística]



En el límite  $\frac{M}{N} \rightarrow \infty$

$$Z(\mu, \nu, \tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N)} \quad (3)$$

✓ la densidad de probabilidad queda:

$$P_{\mu\nu\tau}(\bar{s}^N; N) \propto \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} V^N e^{-\beta U(\bar{s}^N)} \quad (4)$$

Queremos muestrear (4). Los intentos de movimiento son:

1) Desplazamiento de partículas. Elegimos una partícula al azar y la movemos. Se acepta el movimiento con probabilidad

$$P_{acc}(s_n \rightarrow s'_n) = \min(1, e^{-\beta(U(s'_n) - U(s_n))})$$

2) Inserción o remoción de partículas. Se inserta una partícula en posición random ó se remueve una partícula al azar

Inserción  $P_{acc}(N \rightarrow N+1) = \min \left[ 1, \frac{\sqrt{e^{\beta(\mu - U(N+1) + U(N))}}}{\lambda^3 (N+1)} \right]$

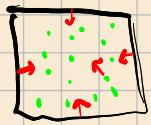
Remoción  $P_{acc}(N \rightarrow N-1) = \min \left[ 1, \frac{\lambda^3 N}{\sqrt{e^{\beta(\mu + U(N-1) - U(N))}}} \right]$

\* Si el sistema de interés tiene densidad alta (Ej: líquido),  $P_{inserción}$  puede ser inaceptablemente baja.  $\Rightarrow$  Puede haber problemas de muestra



# De clase 15... Monte Carlo Isotérmico-Isobárico

Clase 16, 2025



$$P(s_i \mid s^N) \propto e^{-\beta(U(s^N, v) + pV - \frac{N}{\beta} \ln V)}$$

(4)

$\bar{s}^N \rightarrow \{\bar{s}_1, \bar{s}_2, \dots, \bar{s}_N\}$

\* Podemos hacer muestreo de Metrópolis en las coordenadas  $\bar{s}^N$  y el volumen  $V$

\*  $V$  se tratará como una coordenada adicional y los intentos de movimiento de  $V$  satisfarán la misma distribución (4) que los de  $\bar{s}^N$

"Movimiento" de volumen  $V \rightarrow V' = V + \Delta V$

$\Delta V \equiv$  número aleatorio distribuido uniformemente en  $[-\Delta V_{\max}, +\Delta V_{\max}]$

$\Rightarrow$  Se acepta el cambio de volumen con probabilidad

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta \{U(\bar{s}^N, V') - U(\bar{s}^N, V)\} + p(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left( \frac{V'}{V} \right)})$$

viejo      nuevo

$$\begin{aligned} \bar{s}_k &\rightarrow \bar{s}'_k \\ \bar{s}'_k &= \bar{s}_k + \Delta \bar{s} \end{aligned}$$

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta (U(\bar{s}'^N, V) - U(\bar{s}^N, V))})$$

Fin Clase 15

## Ejemplo: Aplicación a la Ecación de estado del fluido LS

- \* Se puede encontrar la densidad media  $\langle \rho \rangle$  en función de la presión  $p$  a una dada temperatura  $T$   $\rightsquigarrow$  Ecación de Estado

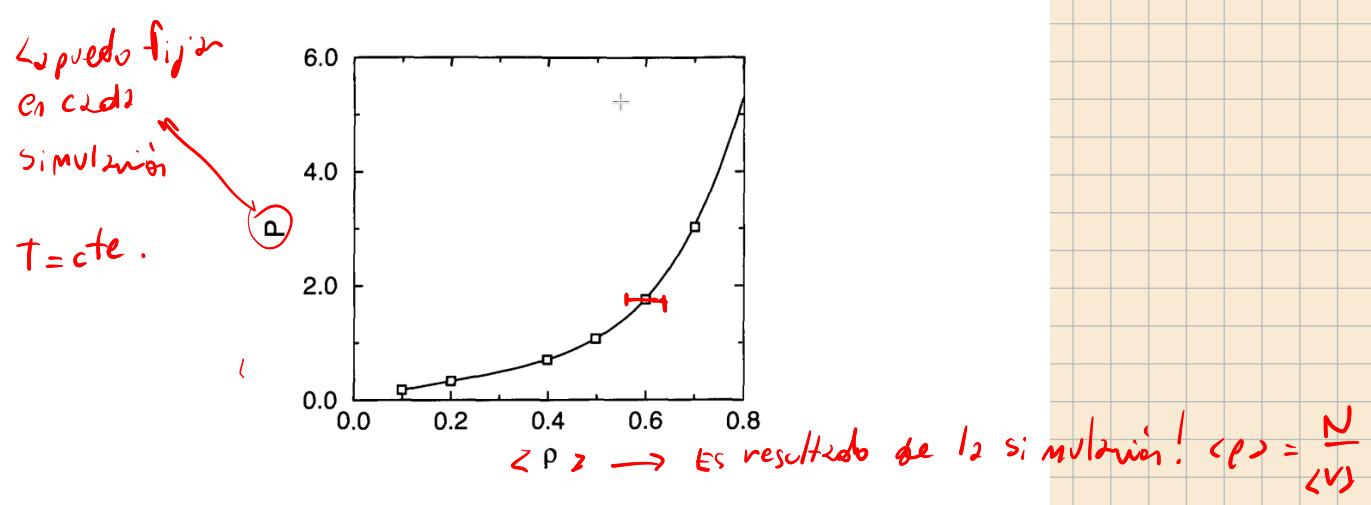


Figure 5.3: Equation of state of the Lennard-Jones fluid as obtained from N,P,T simulations; isotherms at  $T = 2.0$ . The solid line is the equation of state of Johnson *et al.* [62] and the squares are the results from the simulations ( $N = 108$ ).

Fte: Frinkel, Smith

## Monte Carlo en ensemble Gran Canónico

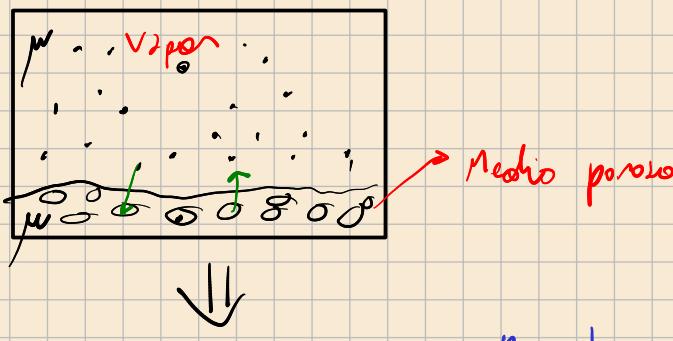
$\xrightarrow{\mu \rightarrow \text{ficticio.}}$   
 $\mu \nabla T$

sirve para estudiar

\* Problemas de adsorción

\* Problemas abiertos (puede fluctuar el número de partículas)

## Ejemplo: medio poroso



Permito que fluctue  $N$   
 $\rightarrow$  se crean o se  
 eliminan partículas

- \* Variante de esta: simulación Semigranítica: una clase de partícula se convierte a otra. { }

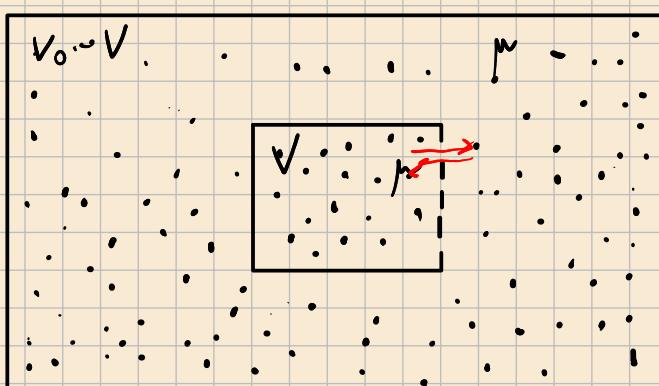
## Comentario sobre Mecánica estadística:

- \* Metrópolis sirve para obtener valores medios sobre el ensemble pero no para estimar la integral  $Z_C = \int d\bar{r}^N e^{-\beta U(\bar{r})}$  directamente
  - $Z_C$  mide el volumen efectivo en el espacio de fases configuracional accesible al sistema (en esa condición física)
  - Metrópolis no puede usarse para medir propiedades termodinámicas que dependen explicitamente de la integral de configuraciones
  - $F, S, G$  ( $F = -K_B T \ln(Z_C)$ )  $[\Delta F]$
- \* Pero sí puede usarse para medir diferencias de energías libres entre dos estados posibles de un sistema de  $N$  cuerpos.
  - Se utiliza eso para derivar la forma de simular un sistema en el ensemble gran canonico ( $\mu, V, T$ ).

El punto de partida es la función de partición de un sistema combinado de  $N$  partículas en  $V$  y  $M-N$  partículas de un gas ideal en un volumen  $V_0 - V$ :

$$Z(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\bar{s}^{M-N} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s})} \quad (2)$$

Pero ahora, en lugar de fluctuar el volumen, fluctúa el  $N$  de partículas



[cálculos de Mecánica estadística]



En el límite  $\frac{M}{N} \rightarrow \infty$

$$Z(\mu, \nu, \tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} \int d\bar{s}^N e^{-\beta U(\bar{s}^N)} \quad (3)$$

✓ la densidad de probabilidad queda:

$$P_{\mu\nu\tau}(\bar{s}^N; N) \propto \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} V^N e^{-\beta U(\bar{s}^N)} \quad (4)$$

Queremos muestrear (4): Los intentos de movimiento son:

1) Desplazamiento de partículas. Elegimos una partícula al azar y la movemos. Se acepta el movimiento con probabilidad

$$P_{acc}(s_n \rightarrow s'_n) = \min(1, e^{-\beta(U(s'_n) - U(s_n))})$$

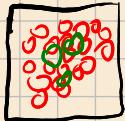
2) Inserción o remoción de partículas. Se inserta una partícula en posición random ó se remueve una partícula al azar

Inserción  $P_{acc}(N \rightarrow N+1) = \min \left[ 1, \frac{\sqrt{e^{\beta(\mu - U(N+1) + U(N))}}}{\lambda^3 (N+1)} \right]$

Remoción  $P_{acc}(N \rightarrow N-1) = \min \left[ 1, \frac{\lambda^3 N}{\sqrt{e^{\beta(\mu + U(N-1) - U(N))}}} \right]$

\* Si el sistema de interés tiene densidad alta (Ej: líquido),  $P_{inserción}$  puede ser inaceptablemente baja.  $\Rightarrow$  Puede haber problemas de muestra

Ej: soluciones



$$0 \rightarrow 0$$

semigranulario: Reemplazo rojo por verde gran carbonato

$$0 \rightarrow 0$$

semigranulario: Reemplazo rojo por verde gran carbonato

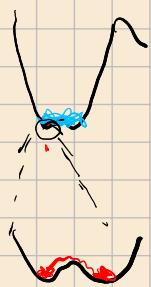
$$N = N_1 + N_2 = \text{cte} \rightarrow \text{fluctuación } N_1, N_2$$

fluctuación N

## Funciones de Correlación

\* ¿Cuanto tiempo (o pasos de MC) le toma al sistema llegar a otro estado significativamente diferente?

De otro modo: a un estado en el cual el número de espines diferentes es el de 2 configuraciones distintas elegidas al azar?

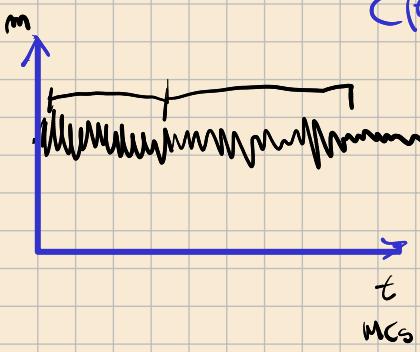
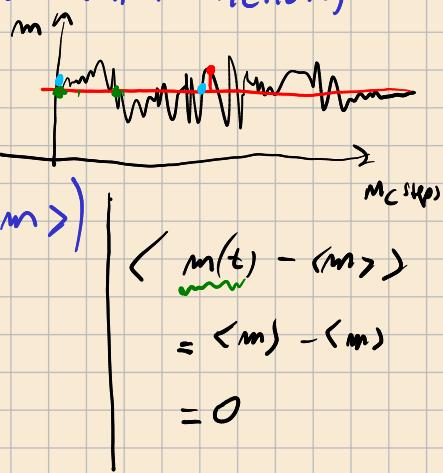


Ej: Magnetización

$$C_m(t) = \int dt' \left( m(t') - \langle m \rangle \right) \left( m(t+t') - \langle m \rangle \right)$$

$$= \int dt' (m(t') \cdot m(t+t') - \langle m \rangle^2)$$

desplazado en t



$$T = 100$$

$$\tau_{desc} = 200 \in 2\zeta$$

Definimos .  $C(t) = A e^{-t/\zeta}$

tiempo de correlación  $\zeta$ : cuando  $C$  cae a  $e^{-1} = \frac{1}{e}$

tiempo de descorrelación:  $\tau_{desc} = 2\zeta = 200$

\* El tiempo de "equilibración" es una buena estimación del tiempo de correlación.

\* En general si una corrida es de  $t_{\max}$  MC steps  
 $\Rightarrow$  El número de pasos estadísticamente independientes es:

$$\tau = \frac{t_{\max}}{2\beta}$$

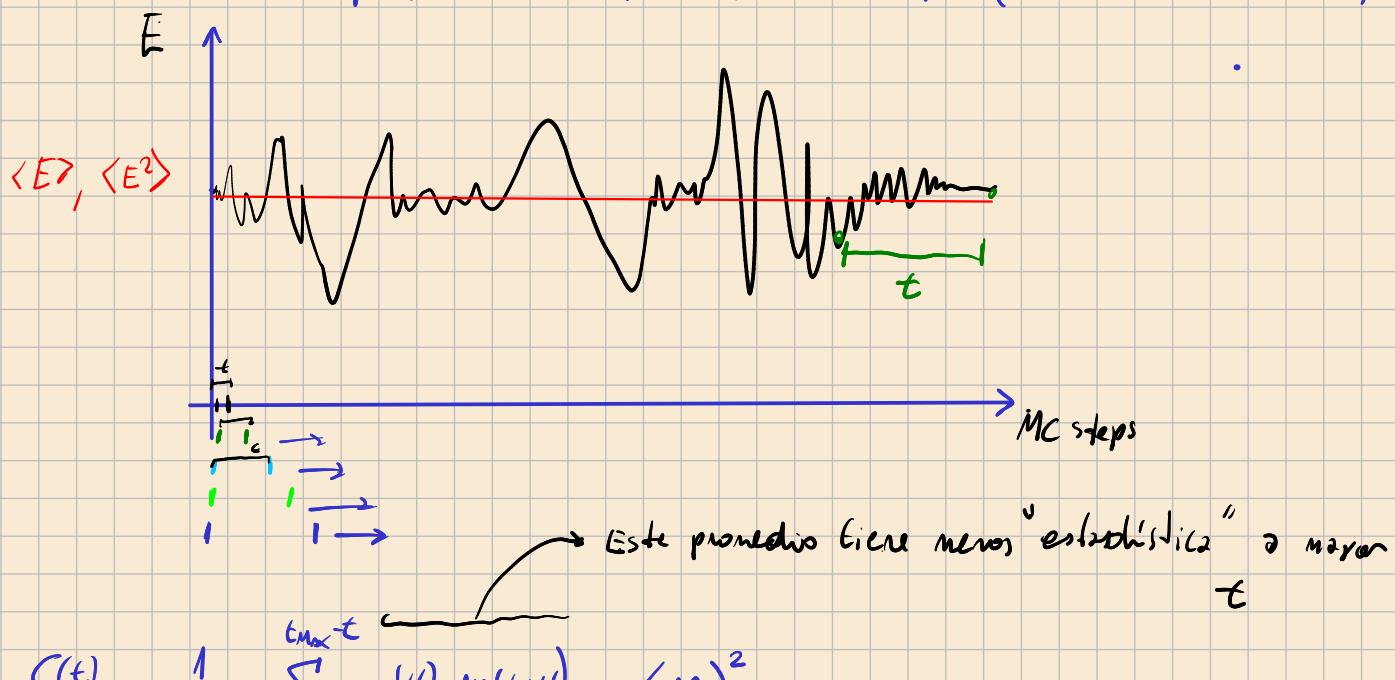
- 1. Depende de la física del sistema
- 2. Del del detalle de la cadena de Markov

Comentarios:

- \* Usualmente en una simulación se mide más frecuentemente que el número de configuraciones independientes
- \* No se conoce el tiempo de correlación hasta que haya terminado la corrida: necesitamos la serie temporal completa de la variable para calcular la función de correlación  $C(t)$

Es posible ← Para calcular la función de autocorrelación  $C(t)$  necesitamos usualmente!  
muestrear para tiempos menores (mucho mejor!) que el tiempo de correlación  $\Rightarrow$  si sólo tuviéramos datos cada  $2\beta$ , no podríamos.

- \* En general, se trabaja cuasistacionariamente con el tiempo de correlación.
- \* Pueden medirse con precisión las funciones de correlación si es necesario para obtener información científica (lo volveremos a tratar).



$$C(t) = \frac{1}{t_{\max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} m(t') \cdot m(t+t') - \langle m \rangle^2$$

\* Se puede normalizar tal que  $C(t=0) = 1 \rightarrow C_N(t) = C(t) / \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

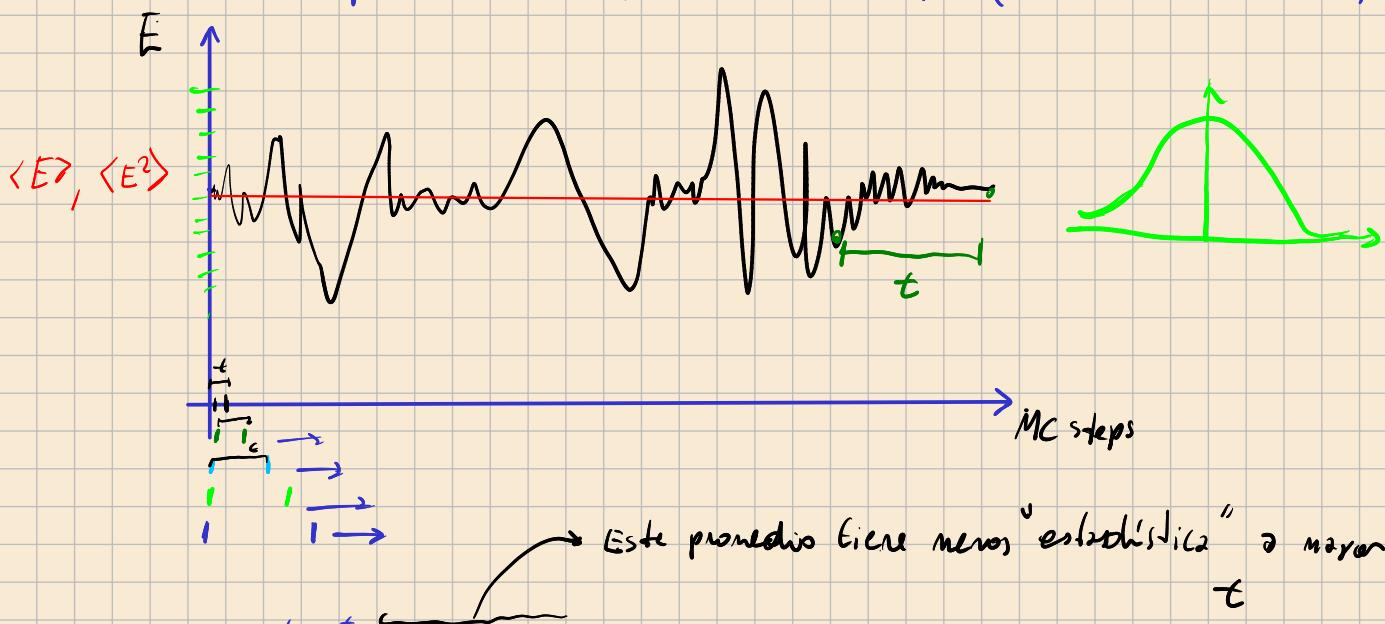
\* En general si una corrida es de  $t_{\max}$  MC steps  
 ⇒ El número de pasos estadísticamente independientes es:

$$\bar{n} = \frac{t_{\max}}{2\tau}$$

- 1. Depende de la física del sistema
- 2. Del del detalle de la cadena de Markov

### Comentarios:

- \* Usualmente en una simulación se mide más frecuentemente que el número de configuraciones independientes
- \* No se conoce el tiempo de correlación hasta que haya terminado la corrida: Necesitamos la serie temporal completa de la variable
- Es posible ← \* Para calcular la función de autocorrelación  $C(t)$  necesitamos muestras para tiempos menores (mucha memoria!) que el tiempo de correlación ⇒ si sólo tuviéramos datos cada  $2\tau$ , no podríamos.
- \* En general, se trabaja cumulativamente con el tiempo de correlación.
- \* Pueden medirse con precisión las funciones de correlación si es necesario para obtener información científica (lo volveremos a tratar)



$$C(t) = \frac{1}{t_{\max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} m(t').m(t+t')$$

$$- \langle m \rangle^2$$

\* Se puede normalizar tal que  $C(t=0) = 1 \rightarrow C_N(t) = C(t) / \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

\* El tiempo de cálculo de  $C(t)$  de dimensiones  $n$  es  $t \sim n^2$

• → Puede ser lento si queremos calcular más frecuentemente

⇒ En lugar de calcular  $C(t)$  podemos calcular su FFT  $\tilde{C}(\omega)$  y luego invertir para obtener  $C(t)$ :

$$C(t) = \text{IFFT}(\tilde{C}(\omega))$$

Veamos

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} \int dt' (m(t') - \langle m \rangle) (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ e^{i\omega t} &= e^{-i\omega t'} e^{i\omega t} e^{-i\omega t'} \\ &= \int dt \int dt' e^{-i\omega t'} (m(t') - \langle m \rangle) e^{i\omega(t+t')} (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ &= \tilde{m}'(\omega) \tilde{m}'^*(\omega) = |\tilde{m}'(\omega)|^2 \end{aligned}$$

donde  $\tilde{m}'(\omega)$  es la transformada de Fourier de  $m'(t) \equiv m(t) - \langle m \rangle$

\* Usar FFT permite calcular  $C(t)$  en tiempo  $t \sim n \ln(n)$  en lugar de  $\tilde{n}^2$

\* Tiempo de correlación: podemos usar:

$$\tilde{C}(0) = \int_0^\infty C(t) dt$$

$$\boxed{G = \frac{\tilde{C}(0)}{C(0)}}$$

donde  $C(0) \equiv \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

## Errores Estadísticos

Mejor estimador de la desviación standard del valor medio  $\langle m \rangle$ , es decir estimador del error estadístico de  $\langle m \rangle$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (m_i - \langle m \rangle)^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)}$$

\* El tiempo de cálculo de  $C(t)$  de dimensiones  $n$  es  $t \sim n^2$

•  $\Rightarrow$  Puede ser lento si queremos calcularlo muy frecuentemente

$\Rightarrow$  En lugar de calcular  $C(t)$  podemos calcular su FFT  $\tilde{C}(\omega)$  y luego invertirlo para obtener  $C(t)$ :

$$C(t) = \text{IFFT}(\tilde{C}(\omega))$$

Veamos

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} \int dt' (m(t') - \langle m \rangle) (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ e^{i\omega t} &= e^{-i\omega t'} e^{i\omega t'} e^{-i\omega t'} \\ &= \int dt \int dt' e^{-i\omega t'} (m(t') - \langle m \rangle) e^{i\omega(t+t')} (m(t+t') - \langle m \rangle) \\ &= \tilde{m}'(\omega) \tilde{m}'^*(\omega) = |\tilde{m}'(\omega)|^2 \end{aligned}$$

donde  $\tilde{m}'(\omega)$  es la transformada de Fourier de  $m'(t) \equiv m(t) - \langle m \rangle$ .

\* Usar FFT permite calcular  $C(t)$  en tiempo  $t \sim n \log(n)$  en lugar de  $\tilde{n}^2$

\* Tiempo de correlación: podemos usar:

$$\tilde{C}(0) = \int_0^\infty C(t) dt$$

$$G = \frac{\tilde{C}(0)}{C(0)}$$

donde  $C(0) \equiv \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$

## Erros Estadísticos

Mejor estimación de la desviación standard del valor medio  $\langle m \rangle$ , es decir estimación del error estadístico de  $\langle m \rangle$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (m_i - \langle m \rangle)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)}$$

\* Lo que haremos fuertemente es tomar ( $n \gg 1$ ):

$$\sigma = \sqrt{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}$$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \frac{\sigma(\langle m \rangle)}{\sqrt{n}}$$

\* si tomamos  $\langle m \rangle = \langle m \rangle_{\text{exp}}$

$$\sigma = \frac{N_{\text{MC}}}{500}$$

\* Estas expresiones asumen que las muestras son estadísticamente independientes  $\Rightarrow$  No lo son!

Ej: Hacemos un MC de  $1 \times 10^6$  MC steps

Supongamos  $G = 1000$

$$t_{\text{desc}} = \frac{G_{\text{MC}}}{2G} = \frac{1 \times 10^6}{2 \cdot 10^3} = 500$$

En la práctica 2. Hipótesis  $t_{\text{desc}} < 500.000$

- 10 corridas de 500.000
- calcular  $\langle m_i \rangle$  en cada corrida.  $\rightarrow$  Gráfico  $\langle m_i \rangle$  vs  $N_{\text{MC}}$
- Tomar como valor medio  $\langle m \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M \langle m_i \rangle_i}{M}$

-  $\text{err}(\langle m \rangle) = \frac{\sigma(\langle m \rangle)}{\sqrt{10}}$



→ Solvemos para el error  
→ Cada superior

$N_{\text{MC}}$

$$\text{err}(\langle m \rangle) = \frac{\sigma}{\sqrt{N_{\text{MC}}/t_{\text{desc}}}}$$

$$(t_{\text{desc}} = 500)$$

Clase 17 (2025)

## Dinámica Molecular: Ideas de la técnica

Es muy útil para el estudio de

- Propiedades de equilibrio (termoquímica!)
- Propiedades de transporte (flujos, estados fuera de equilibrio)

\* Utiliza la aproximación clásica (leyes de la mecánica clásica)

\* Funciona para un amplio rango de materiales y moléculas.

\* Sólo cuando se consideran movimientos rotacionales o translacionales de moléculas o átomos muy livianos (Ejemplo:  $\text{He}, \text{D}_2, \text{H}_2$ ) o modos vibracionales con frecuencias  $\nu$  tales que  $\hbar\nu > k_B T$ , es necesario considerar los efectos cuánticos.

$$V = V(\vec{r}_i) \rightarrow f_{ij} = -\frac{\partial V}{\partial r_j}$$

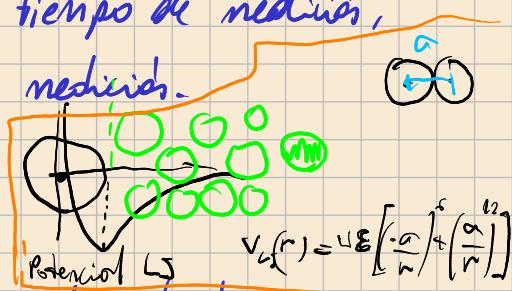
### Idea 2

MD es, en muchos aspectos, similar a realizar experimentos reales

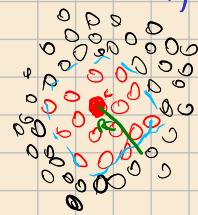
#### Experimento:

- Preparamos la muestra a estudiar
- "Conectamos" la muestra a estudiar a un instrumento de medida (termómetro, viscosímetro, manómetro).
- Medimos propiedades de interés sobre un cieno tiempo.
- Si hay ruido (siempre lo hay!), a mayor tiempo de medida, mejor es el promedio obtenido. Es decir, la medida.

→ MD es similar en esos aspectos!



1) Preparar la muestra: Elegir un sistema modelado de  $N$  partículas



modelo → Potenciales de interacción

Newton:  $m_i \ddot{x}_i = \sum_{j \neq i}^N F_{ij}^c$

$\sqrt{r} \rightsquigarrow \bar{F} = \frac{\partial V}{\partial r}$

All atom (metales)

Embedded Atom Model (EAM)

Modelos de grano grueso



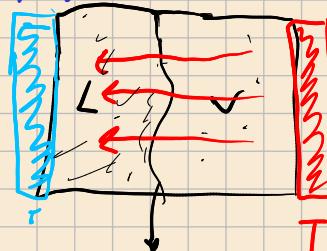
2) Resolver numéricamente las ecuaciones de Newton hasta que no cambien las propiedades con el tiempo (Esto es equilibrio, termalizan, "llegan al nido").



3) Realizar la medición de las propiedades de interés.

\* Los errores más comunes también son parecidos a los experimentos:

- Muestra no preparada correctamente.
- Medición de masas/datos corta (error grande).
- No estamos midiendo lo que creemos.



Para medir un observable en MD  $\rightarrow$  debemos primero poder expresarlo en términos de posiciones  $\bar{r}_i$  y momentos  $\bar{p}_i$  ó velocidades.

$$\gamma = \int_0^L C(P_{\text{ext}}, P_{\text{int}}) \, dz$$

(P<sub>ext</sub>, P<sub>int</sub>)  
(P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub>, P<sub>z</sub>)  
(P<sub>xx</sub>, P<sub>xy</sub>, P<sub>xz</sub>)  
(P<sub>yy</sub>, P<sub>yz</sub>)  
(P<sub>zz</sub>, P<sub>zx</sub>)

Ejemplo: una definición de la temperatura de un sistema clásico many body hace uso del teorema de equipartición de la energía sobre todos los grados de libertad que entran al cuadrado en el Hamiltoniano.

$$E = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2}_{\text{Energía cinética}} + \underbrace{\sum_{i,j} V(r_{ij})}_{\text{Energía Potencial}}$$

$\rightarrow$  Energía cinética media por grado de libertad

$$\left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (1)$$

$(\alpha = x, y, z)$

\* Usamos (1) como definición "operacional" de la temperatura

En la práctica: calculamos la energía cinética media total y dividimos por el N° de grados de libertad

$$\sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i = \bar{P}_T = \text{cte. fijo}$$

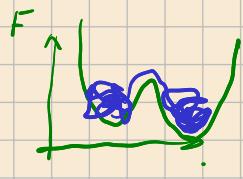
$$T_f = \langle T_{f,i} \rangle N_f = 3N - 3 \quad (\text{sistemas de } N \text{ partículas con } \underline{\text{momento total fijo}}). \quad (\text{tipicamente})$$

Mucho Mucho

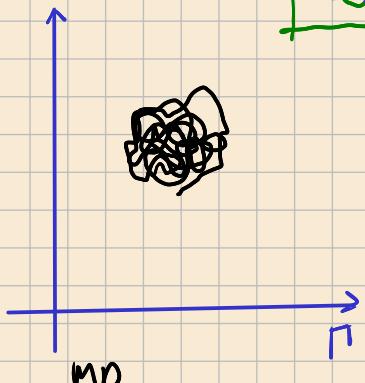
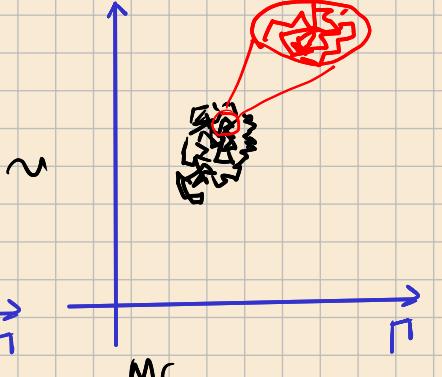
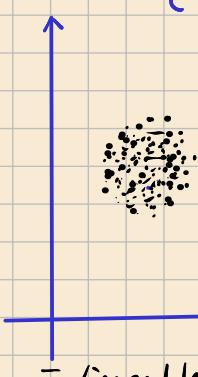
$$T_f(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (2)$$

\* Fluctuaciones relativistas de T  $\sim \frac{1}{\sqrt{N_f}}$   $(\text{si } N_f \sim 10^2 - 10^3 \Rightarrow \frac{\Delta T}{T} \sim 5 - 10\%)$

\* Comenzamos: ¿por qué funciona MD? Veamos el espacio de fases



Un punto ↓  
un estado  
del sistema



- Ensemble  
- micro Estados que recorre el sistema en una evolución física

- MC  
- Cadena de Markov
- muestrean con configuraciones al azar
- Asume ergodicidad

- MD  
- trayectoria clásica en el espacio de fases
- Las configuraciones salen de integrar ec's de Newton
- Asume ergodicidad

## Programa MD básico

```

loop temporal
program md
    call init
    t=0
    do while (t.lt.tmax)
        → call force(f,en)
        → call integrate(f,en)
        t=t+delt
        call sample
    enddo
    stop
end

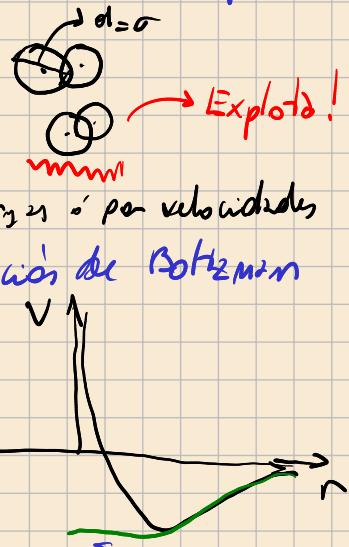
```

Medir variables físicas. Funciones de  $\bar{r}_i$  y  $\bar{v}_i$

Bib: Fisica del Sist

Inicialización: Asignamos posiciones ✓ velocidades iniciales

- Los partículas deben tener posiciones compatibles con la estructura que se quiere simular
- Puede ser al azar  $\rightarrow$  líquido, gas
- En una estructura cúbica simple ( sólido )  $\xrightarrow{\text{por fuerza o por velocidad}}$
- Velocidades al azar: puede obtenerse de una distribución de Boltzmann compatible con una  $T \rightarrow$  normal o ziggurat



Rescalado de velocidades

Puede determinarse las velocidades usando  $\text{uni}() \in [-0.5, 0.5]$

$$\text{Tenemos para la "T instantánea"} \quad k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m v_{x,i}^2(t)}{N_f}$$

Temperatura deseada

$\Rightarrow$  Podemos rescalar todas las velocidades con el factor  $\sqrt{\frac{T}{T(t)}}$

$\Rightarrow$  Así la primera configuración tiene velocidades tales que la temperatura es la  $T$  deseada.

\* Puede repetirse para varios pasos de dinámica

## Cálculo de las Fuerzas

- Parte más pesada del programa (puede ser  $\sim 80\%$  del tiempo o más)

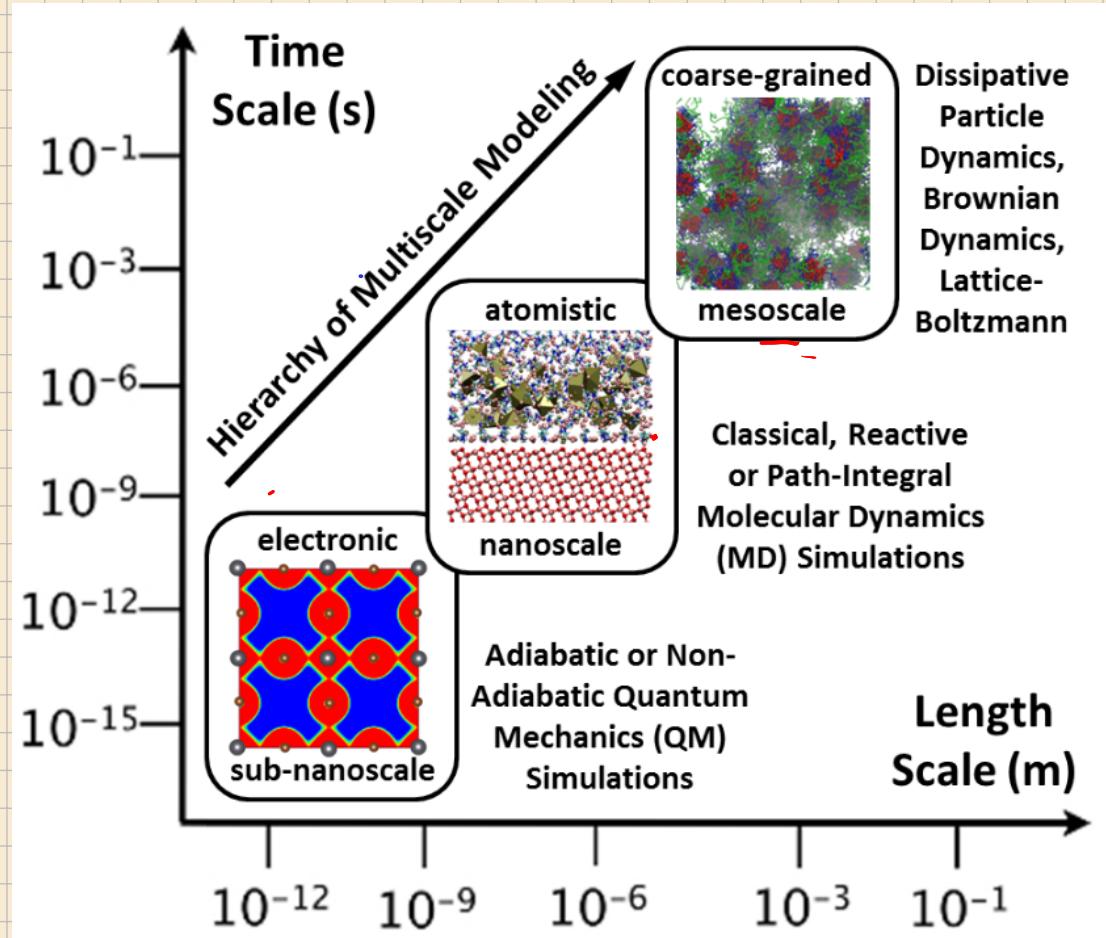
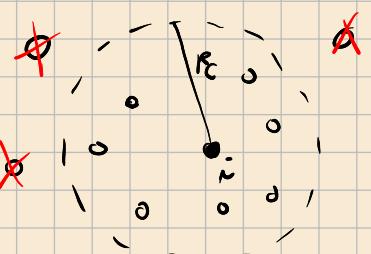
- Si consideramos interacciones aditivas de 2 pares (Ej: Lennard-Jones)

→ Para  $N$  partículas debemos evaluar  $\frac{N(N-1)}{2} \sim N^2$  distancias entre pares.

→ Sin "trucos" la evaluación de la fuerza es constante  $\sim N^2$

\* Esto limita el número de partículas (o grados de libertad) que pueden incluirse en una simulación.

Escala y grados de libertad en una simulación



## Integración de las Ecuaciones de Movimiento: Algoritmo de Verlet

- \* Necesitamos un algoritmo para integrar las ecuaciones de Newton
- \* Debe ser rápido y suficientemente preciso. El algoritmo de Verlet, uno de los primeros sugeridos, cumple muy satisfactoriamente ambos requerimientos.

Desarrollo de Taylor en  $t + \Delta t$  y  $t - \Delta t$ .

$$m\ddot{x} = \bar{F} \Rightarrow \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{F}{m}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r(t + \Delta t) = \underbrace{r(t)}_{\frac{\partial x}{\partial t}} + \underbrace{v(t)\Delta t}_{\frac{f(t)}{2m}\Delta t^2} + \underbrace{\frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3 x}{\partial t^3}}_t + O(\Delta t^4) \\ r(t - \Delta t) = r(t) - \underbrace{v(t)\Delta t}_{\frac{f(t)}{2m}\Delta t^2} - \underbrace{\frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3 x}{\partial t^3}}_t + O(\Delta t^4) \end{array} \right. \quad (1) \quad (2)$$

Sumando (1) y (2):

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

Reescribiendo:

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t) \Delta t^2}{m} \quad (3)$$

Algoritmo de posiciones de Verlet

\* El error es del orden  $\Delta t^2$

\* No usa velocidades en principio  $\Rightarrow$  se reformula como Velocity Verlet para tener expresiones explícitas de las velocidades

Restando (1) y (2):

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t) \Delta t + O(\Delta t^3)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2 \Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (4)$$

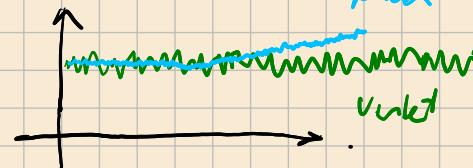
Algoritmo de Verlet . velocidades

## Algoritmo Velocity-Verlet

- \* Hay varias implementaciones equivalentes del algoritmo de Verlet
- \* Verlet-Verlet es uno de los más utilizados (sí es el que usaremos)
- Forma final del algoritmo Velocity-Verlet:

$$\begin{aligned}
 \xrightarrow{\text{m m}} \quad & r(t+\Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 \\
 & v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{f(t)}{m} \\
 & \text{Comptan } f(t+\Delta t) \text{ y } a(t+\Delta t) = \frac{f(t+\Delta t)}{m} \\
 & \underline{v(t+\Delta t)} = v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t a(t+\Delta t) \\
 & \quad - \text{compto cantidades físicas}
 \end{aligned}
 \quad \begin{matrix} r(t), v(t), f(t) \\ (*) \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{Sirve para} \\ \text{implementación} \\ \text{y la} \\ \text{práctica} \end{matrix}$$

- \* Existen algoritmos de orden superior (implican más tiempo de máquina)
- \* Verlet es un algoritmo reversible temporalmente → tiene estabilidad numérica a tiempos largos (ver: Freinkel y Smit 4.3.3 - 4.3.5) orden superior



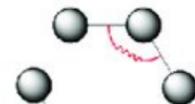
## Potenciales de interacción típicos

$$\begin{aligned}
 U(R) = & \sum_{bonds} k_r (r - r_{eq})^2 \\
 & + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \\
 & + \sum_{dihedrals} k_\phi (1 + \cos[n\phi - \gamma]) \\
 & + \sum_{impropers} k_\omega (\omega - \omega_{eq})^2 \\
 & + \sum_{atoms}^{atoms} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{i < j}^{atoms} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
 \end{aligned}$$

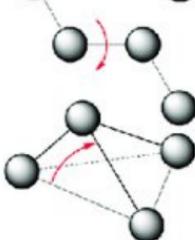
bond



angle



dihedral



improper

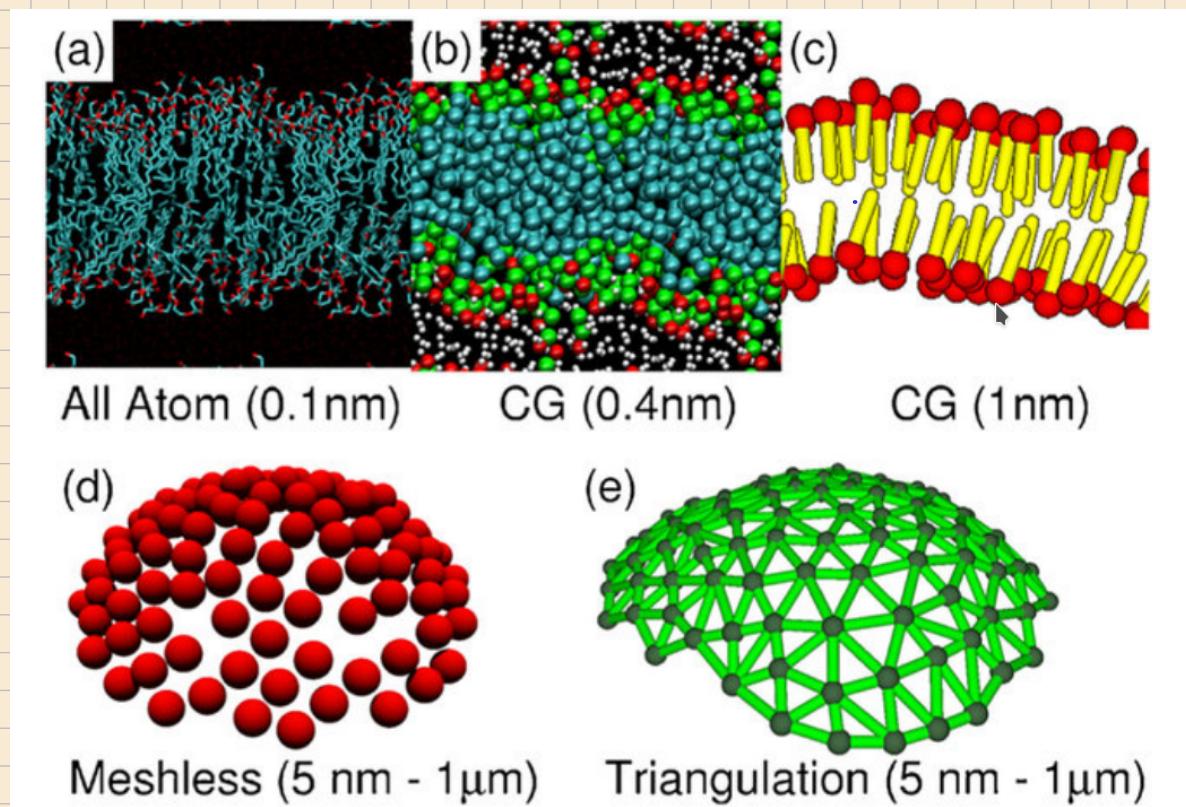
van der Waals



electrostatic



## Potenciales de grano grueso



potenciales mejorados por Machine Learning ...

nature  
COMMUNICATIONS

### ARTICLE

DOI: [10.1038/s41467-018-06169-2](https://doi.org/10.1038/s41467-018-06169-2)

OPEN

## Towards exact molecular dynamics simulations with machine-learned force fields

Stefan Chmiela<sup>1</sup>, Huziel E. Sauceda<sup>2</sup>, Klaus-Robert Müller<sup>1,3,4</sup> & Alexandre Tkatchenko<sup>5</sup>

Molecular dynamics (MD) simulations employing classical force fields constitute the cornerstone of contemporary atomistic modeling in chemistry, biology, and materials science. However, the predictive power of these simulations is only as good as the underlying interatomic potential. Classical potentials often fail to faithfully capture key quantum effects in molecules and materials. Here we enable the direct construction of flexible molecular force fields from high-level ab initio calculations by incorporating spatial and temporal physical symmetries into a gradient-domain machine learning (sGMDL) model in an automatic data-driven way. The developed sGMDL approach faithfully reproduces global force fields at quantum-chemical CCSD(T) level of accuracy and allows converged molecular dynamics simulations with fully quantized electrons and nuclei. We present MD simulations, for flexible molecules with up to a few dozen atoms and provide insights into the dynamical behavior of these molecules. Our approach provides the key missing ingredient for achieving spectroscopic accuracy in molecular simulations.

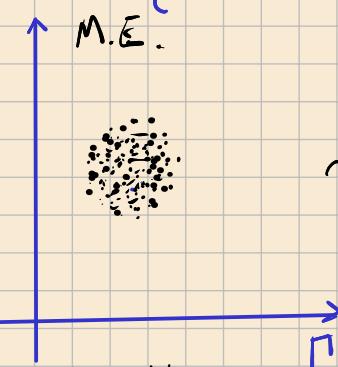
→ Buena modelo para vibraciones moleculares de alta energía.

\* Comentario: ¿por qué funciona MD? Veamos el espacio de fases

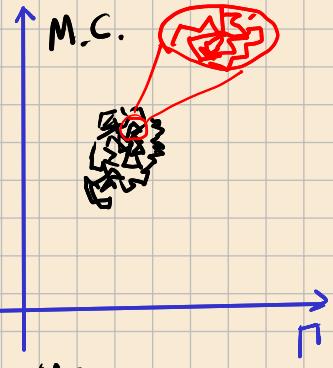
Un punto.



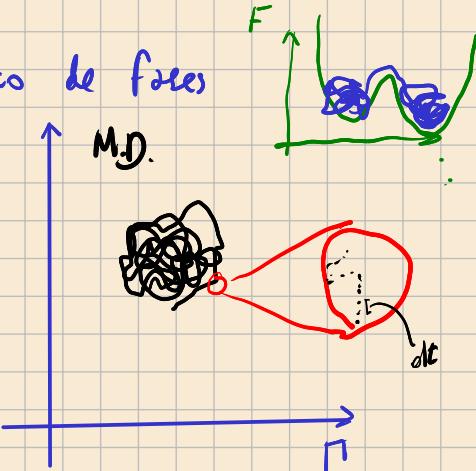
Un microestado  
del sistema



~



~



MD

- transición clásica en el espacio de fases
- Las configuraciones salen de integrar ec's de Newton
- Asume ergodicidad

Sistema Discreto



Newton:  $E = \text{cte.}$

Ensemble Microcanónico.

## Programa MD básico

```

loop temporal
program md
    call init  $\bar{r}_i, \bar{v}_i$ 
    t=0 Do F=1, Nsteps
    do while (t.lt.tmax)
        → call force(f, en)
        → call integrate(f, en)
        t=t+delt
        call sample
    enddo
    stop
    end

```

$Z_{\text{max}} = N_{\text{step}} \times dt$

simple MD program

initialization

MD loop

determine the forces

integrate equations of motion

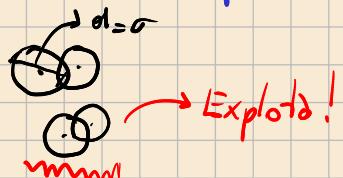
sample averages

Medir variables físicas. Funciones de  $\bar{r}_i$  y  $\bar{v}_i$

Bib: Fisica del Sist

### Inicialización: Asignamos posiciones ✓ velocidades iniciales

- Los partículas deben tener posiciones compatibles con la estructura que se quiere simular.
- Puede ser al azar  $\rightarrow$  líquido, gas
- En una estructura cúbica simple (sólido)  $\rightarrow$  por fuerzas o por velocidades
- Velocidades al azar: puede obtenerse de una distribución de Boltzmann compatible con una  $T$   $\rightarrow$  normal o zigzag



### Reescalamiento de velocidades

Pueden determinarse las velocidades usando  $\text{uni}() \in [-0.5, 0.5]$

$$\text{Tenemos para la "T instantánea"} K_B T(t) \equiv \frac{\sum_{i=1}^N m v_{x,i}^2(t)}{N_f}$$

Temperatura deseada

$\Rightarrow$  Podemos reescalar todas las velocidades con el factor  $\sqrt{\frac{I}{T(t)}}$

$\Rightarrow$  Así la primera configuración tiene velocidades tales que la temperatura es la  $T$  deseada.

\* Puede repetirse para varios pasos de dinámica

## Cálculo de las Fuerzas

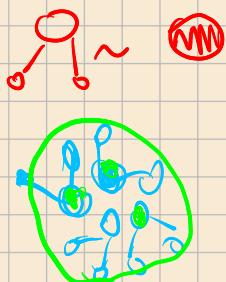
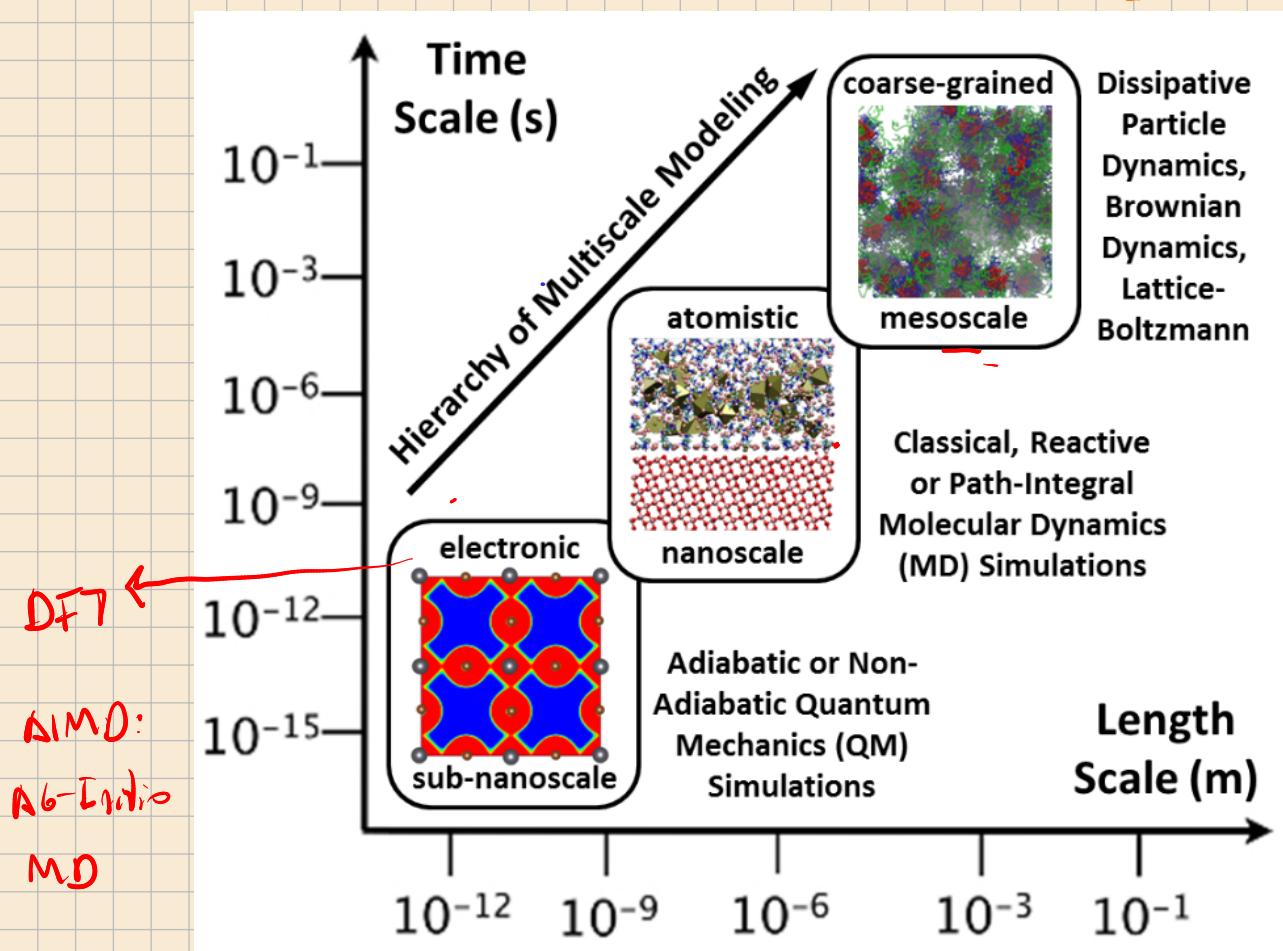
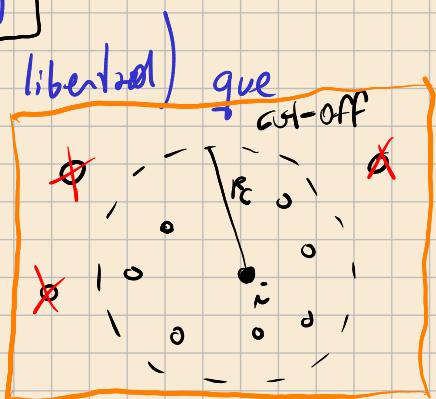


- Parte más pesada del programa (puede ser  $\sim 80\%$  del tiempo o más)
  - Si consideramos interacciones aditivas de 2 pares (Ej: Lennard-Jones)
- Para  $N$  partículas debemos evaluar  $\frac{N(N-1)}{2} \sim N^2$  distancias entre pares.

→ Sin "trucos" la evaluación de la fuerza es constante  $\sim N^2$

\* Esto limita el número de partículas (o grados de libertad) que pueden incluirse en una simulación.

Escalas y grados de libertad en una simulación



## Integración de las Ecuaciones de Movimiento: Algoritmo de Verlet

- \* Necesitamos un algoritmo para integrar las ecuaciones de Newton
- \* Debe ser rápido y suficientemente preciso. El algoritmo de Verlet, uno de los primeros sugeridos, cumple muy satisfactoriamente ambos requerimientos.

Desarrollo de Taylor en  $t + \Delta t$  y  $t - \Delta t$ .

$$m\ddot{x} = \bar{F} \Rightarrow \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{F}{m}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r(t + \Delta t) = \underbrace{r(t)}_{\frac{\partial x}{\partial t}} + \underbrace{v(t)\Delta t}_{\frac{f(t)}{2m}} + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 x}{\partial t^3} \right|_t + O(\Delta t^4) \\ r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 x}{\partial t^3} \right|_t + O(\Delta t^4) \end{array} \right. \quad (1) \quad (2)$$

Sumando (1) y (2):

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

Reescribiendo:

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t) \Delta t^2}{m} \quad (3)$$

Algoritmo de posiciones de Verlet

\* El error es del orden  $\tilde{\Delta t^2}$

\* No usa velocidades en principio  $\Rightarrow$  se reformula como Velocity Verlet para tener expresiones explícitas de las velocidades

Restando (1) y (2):

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t) \Delta t + O(\Delta t^3)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2 \Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (4)$$

Algoritmo de Verlet . velocidades



## Algoritmo Velocity-Verlet

- \* Hay varias implementaciones equivalentes del algoritmo de Verlet
- \* Verlet-Verlet es uno de los más utilizados (sí es el que usaremos)
- Forma final del algoritmo Velocity-Verlet:

$$\begin{aligned}
 \text{Mover} & \quad r(t+\Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 \\
 & \quad v\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{f(t)}{m} \\
 & \quad \text{Calcular } f(t+\Delta t) \text{ y } a(t+\Delta t) = \frac{f(t+\Delta t)}{m} \\
 & \quad v(t+\Delta t) = v\left(t+\frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t a(t+\Delta t) \\
 & \quad \quad \quad - \text{ computo cantidades físicas}
 \end{aligned}$$

$r(t), v(t), f(t)$  (\*)

Sirve para  
implementación  
y la  
práctica

\* Existen algoritmos de orden superior (implican más tiempo de máquina)

\* Verlet es un algoritmo reversible temporalmente → tiene estabilidad numérica a tiempos largos (ver: Frenkel y Smit 4.3.3 - 4.3.5) orden superior

## Potenciales de interacción típicos

$$\begin{aligned}
 U(R) = & \sum_{bonds} k_r (r - r_{eq})^2 \\
 & + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \\
 & + \sum_{dihedrals} k_\phi (1 + \cos[n\phi - \gamma]) \\
 & + \sum_{impropers} k_\omega (\omega - \omega_{eq})^2 \\
 & + \sum_{atoms}^{atoms} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{i < j}^{atoms} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
 \end{aligned}$$

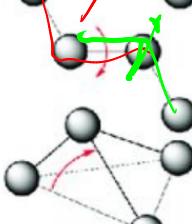
bond



angle



dihedral



improper

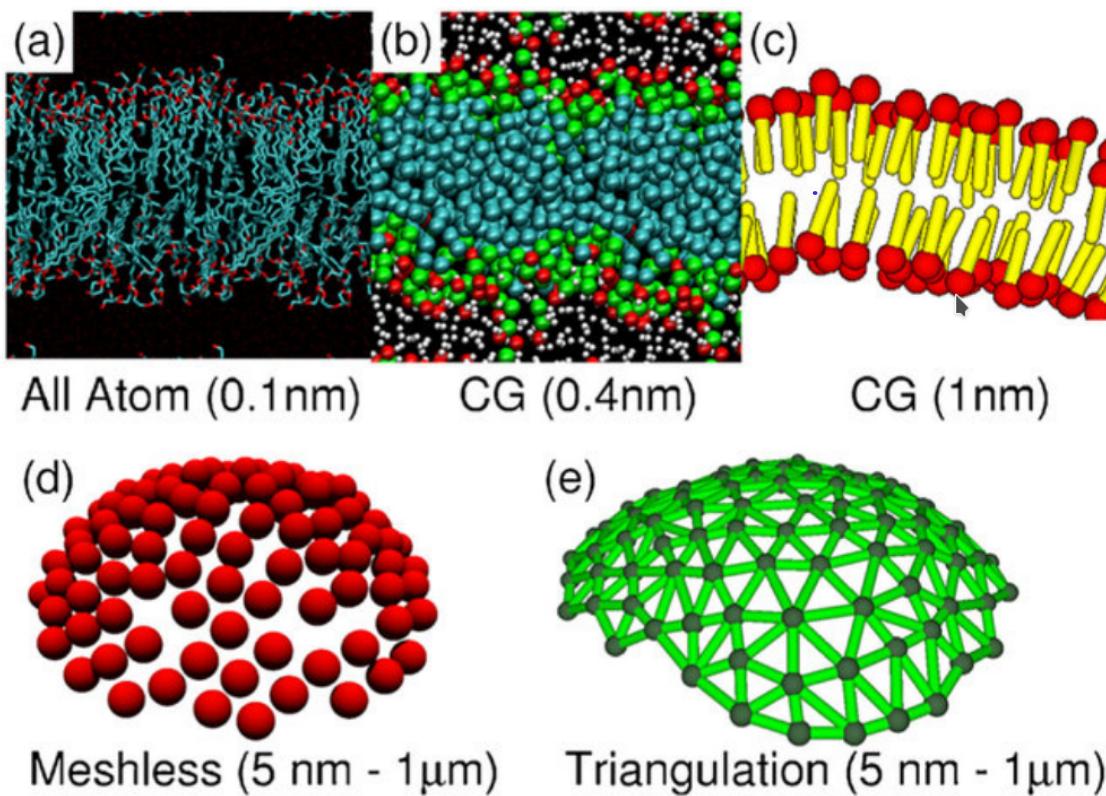
van der Waals



electrostatic



## Potenciales de grano grueso



Nuevo!

## Potenciales mejorados por Machine Learning (MLPs)

nature  
COMMUNICATIONS

### ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-018-06169-2

OPEN

## Towards exact molecular dynamics simulations with machine-learned force fields

Stefan Chmiela<sup>1</sup>, Huziel E. Sauceda<sup>2</sup>, Klaus-Robert Müller<sup>1,3,4</sup> & Alexandre Tkatchenko<sup>5</sup>

Molecular dynamics (MD) simulations employing classical force fields constitute the cornerstone of contemporary atomistic modeling in chemistry, biology, and materials science. However, the predictive power of these simulations is only as good as the underlying interatomic potential. Classical potentials often fail to faithfully capture key quantum effects in molecules and materials. Here we enable the direct construction of flexible molecular force fields from high-level ab initio calculations by incorporating spatial and temporal physical symmetries into a gradient-domain machine learning (sGMDL) model in an automatic data-driven way. The developed sGMDL approach faithfully reproduces global force fields at quantum-chemical CCSD(T) level of accuracy and allows converged molecular dynamics simulations with fully quantized electrons and nuclei. We present MD simulations, for flexible molecules with up to a few dozen atoms and provide insights into the dynamical behavior of these molecules. Our approach provides the key missing ingredient for achieving spectroscopic accuracy in molecular simulations.

→ Buena modelo para vibraciones moleculares de alta energía.