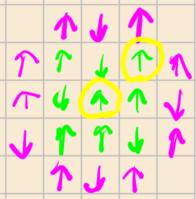
Clase 14, 2025

Algunos Comentarios del Modelo de Ising

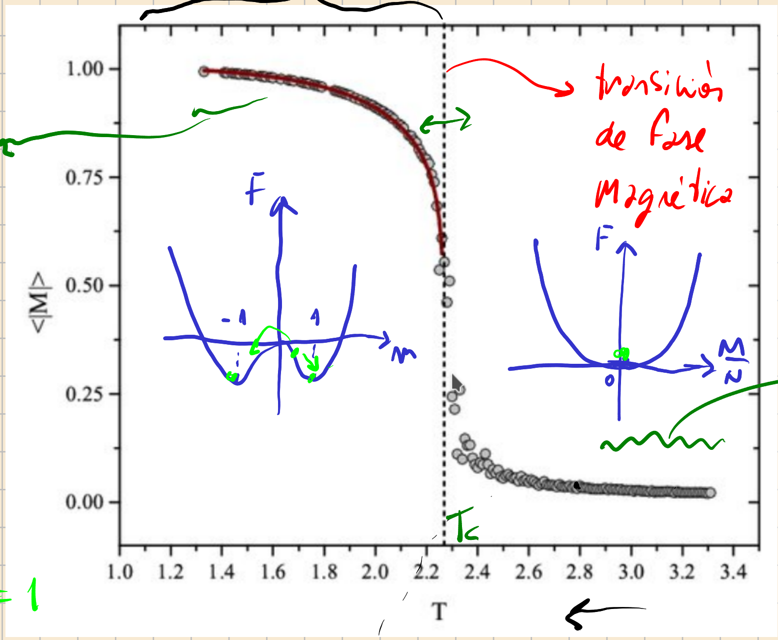
C.P.C.

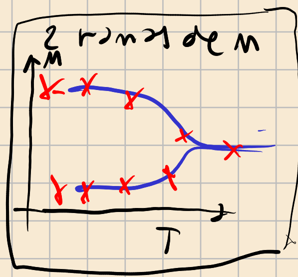


¿Qué esperamos observar en las simulaciones?

* Magnetización por spin

fase Ferromagnética — fase paramagnética





$$M = \sum_{i=1}^{N} S_i$$

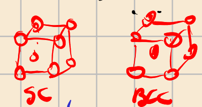
$$M = \sum_{i,j}^{L} S_{ij}$$

$N = L \times L$ (malla)

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

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

Dif de $F \to \Delta F$



* Calor específico

El pico indica transiciones de fase

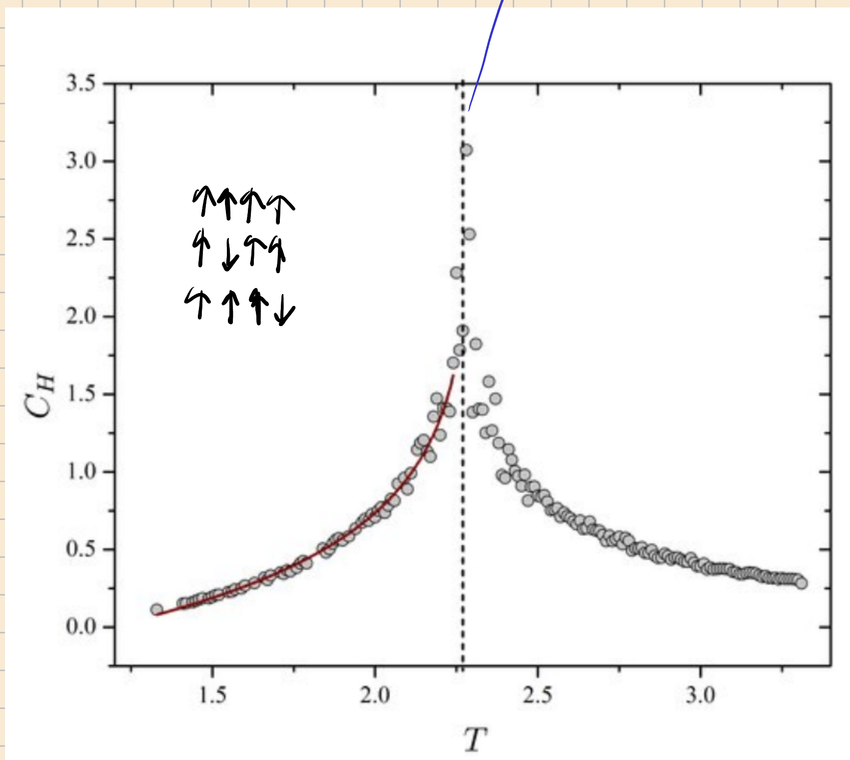
$\langle E \rangle$, $\langle E^2 \rangle$ → $Var(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

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

Susceptibilidad M

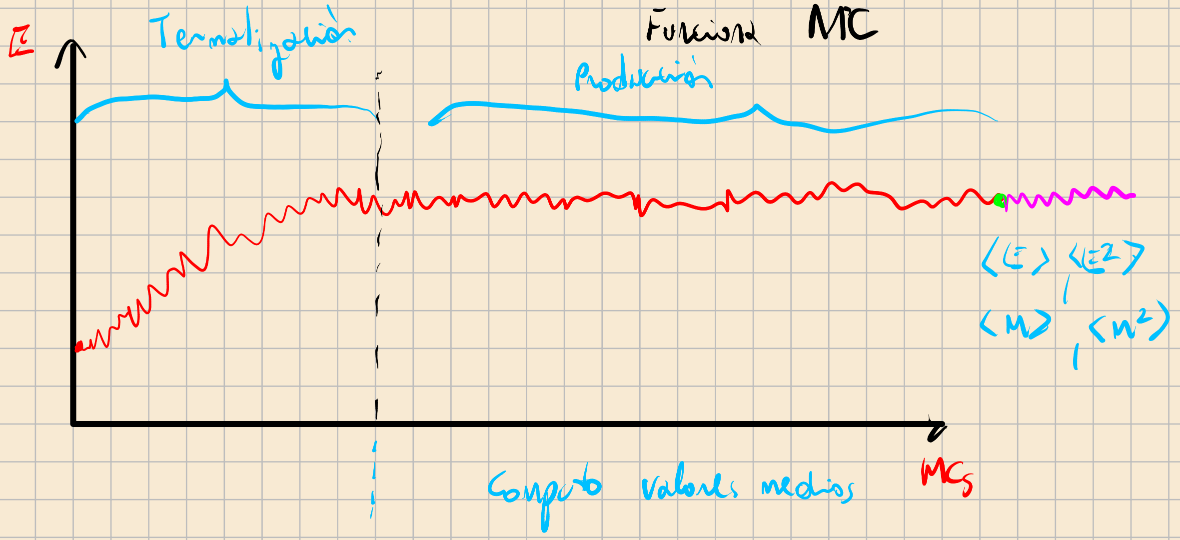
$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial T}$$

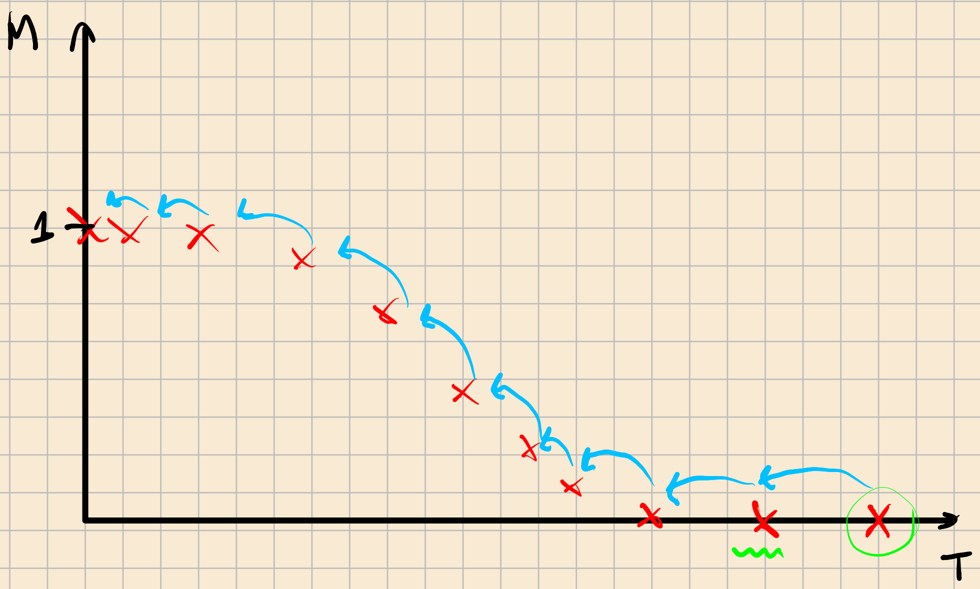
$\langle M \rangle$, $\langle M^2 \rangle$



Fijo T

Funciona MC

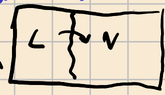




Criterio: Primera muestra de una dada T → usar la última (termalizada) de la T anterior.

Monte Carlo Isotérmico - 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 coexistencia de fases (coexistencia en 2 fases de densidades distintas) pero no realiza la transición por efectos de tamaño finito.

Derivación del método NpT-MC a base Mecánico-Estadística

$E = E_c + U_0$

Sistema de N átomos. Función de partición canónica: (NVT) $\; Z_c = \sum_0 e^{-\beta E_0}$

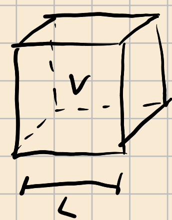
Sale de integrar la energía cinética. $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

$$Z_c(N,V,T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_0^L \cdots \int_0^L d\bar{r}^N \, e^{-\beta U(\bar{r}^N)} \quad (1)$$

$U(\bar{r}^N)$ → Energía potencial

$N!$ → "Conteo correcto de Boltzmann"

* Asumimos caja cúbica : $V = L^3 \Rightarrow L = V^{1/3}$



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

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

Insertamos en (1) :

$$Z_c = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \int_0^1 \int_0^1 d\bar{s}^N \, e^{-\beta U(\bar{s}^N; L)}$$

U depende de las coordenadas reales $\bar{r}_i = \bar{s}_i L$

$V = L^3$

Energía libre:

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

$$= \underbrace{F^{id}(N,V,T)}_{\text{contribución de gas ideal}} + \underbrace{F^{ex}(N,V,T)}_{\text{"exceso" respecto del ideal}}$$

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

$$E_c = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \qquad \vec{p}_i^{\,2} = p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2$$

$$e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m}} \cdot e^{-\beta \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m}} \cdots e^{-\beta \frac{\vec{p}_N^{\,2}}{2m}}$$

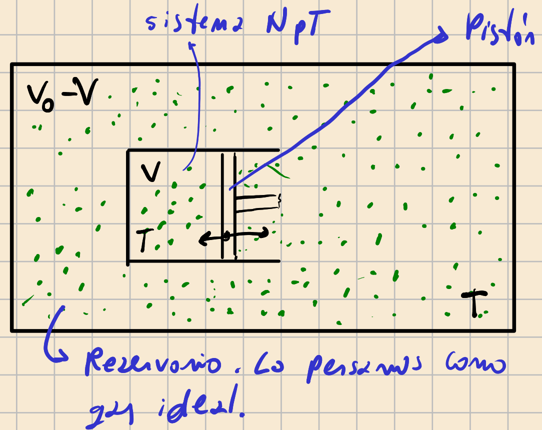
$$Z_K = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N \, \exp\left(-\sum_{i=1}^{N} \beta \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}\right) = \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\int_{0}^{\infty} d\vec{p}_i \, e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}}$$

integral gaussiana → sale analíticamente

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

Pasamos a NpT ...

- $V_0 \to$ fijo
- $M \to$ Nº total de partículas
- $M-N$ partículas como gas ideal en el volumen $V_0 - V$



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

$$Z_c = Z_c^{(N)} \cdot Z_c^{(M-N)} = \frac{V^N \cdot (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N!(M-N)!} \underbrace{\int ds^{(M-N)}}_{1} \int ds^N e^{-\beta U(s^N; L)}$$

* La integral sobre s^{M-N} da 1
* Asumimos que la longitud de onda térmica λ de todas las partículas es $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

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

* Si el pistón puede moverse y por lo tanto fluctúa V, el valor más probable de V es el que minimiza F^{tot} (la del sistema combinado) $\Rightarrow$

La densidad de probabilidad $p(V)$ de que el subsistema tenga volumen V está dada por:

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

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

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

* En este límite, un pequeño cambio de volumen <u>no cambia la presión</u>

$\Rightarrow$ El sistema grande actúa como baróstato para el sistema de V (pequeño) $\Rightarrow$ Podemos simplificar:

$$\left(V_0 - V\right)^{M-N} = V_0^{M-N}\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \underset{\circledast}{\rightsquigarrow} V_0^{M-N} e^{-(M-N)\frac{V}{V_0}}$$

$\circledast$ $V_0 \gg V \Rightarrow 1 - \frac{V}{V_0} \simeq e^{-\frac{V}{V_0}} \Rightarrow \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \simeq e^{-(M-N)\frac{V}{V_0}}$

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

Además, si $M - N \to \infty \Rightarrow e^{-(M-N)\frac{V}{V_0}} \underset{**}{\rightsquigarrow} e^{-\rho V} = e^{-\beta p V}$

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

$**$ gas ideal: $\rho = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \beta p$ $\left(\begin{array}{l} pV = N k_B T \\ \frac{1}{k_B T} p = \frac{N}{V} = \rho \end{array}\right)$

Reemplazado en (2):

$$\rho_{NpT}(V) = \frac{V^N e^{-\beta p V} \int d\bar{s}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\bar{s}^N; L)}}{\int_0^{V_0} dV' \, V'^N e^{-\beta p V'} \int d\bar{s}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\bar{s}^N; L)}}$$

y la función de partición queda:

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

En este límite de $\left\{ \begin{array}{l} V_0 \to \infty \\ M \to \infty \end{array} ; \frac{M-N}{V_0} \to \rho \right\}$, 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:

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Z_{II}(N, p, T)$$

Monte Carlo

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

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

$$\boxed{P(V;\bar{s}^N) \propto e^{-\beta\left(\mathcal{U}(\bar{s}^N;V) + pV - \frac{N}{\beta}\ln V\right)}} \qquad (4)$$

$\bar{s}^N \to \{\bar{s}_1, \bar{s}_2, \ldots, \bar{s}_N\}$

* Podemos hacer muestreo de Metrópolis en las coordenadas $\bar{s}^N$ y el volumen V
* V se trata como una coordenada adicional y los intentos de movimiento de de V satisfacen la misma distribución (4) que los de $\bar{s}^N$

"Movimiento" de volumen $\qquad V \to V' = V + \Delta V$

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

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

$V \to V'$

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

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

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

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