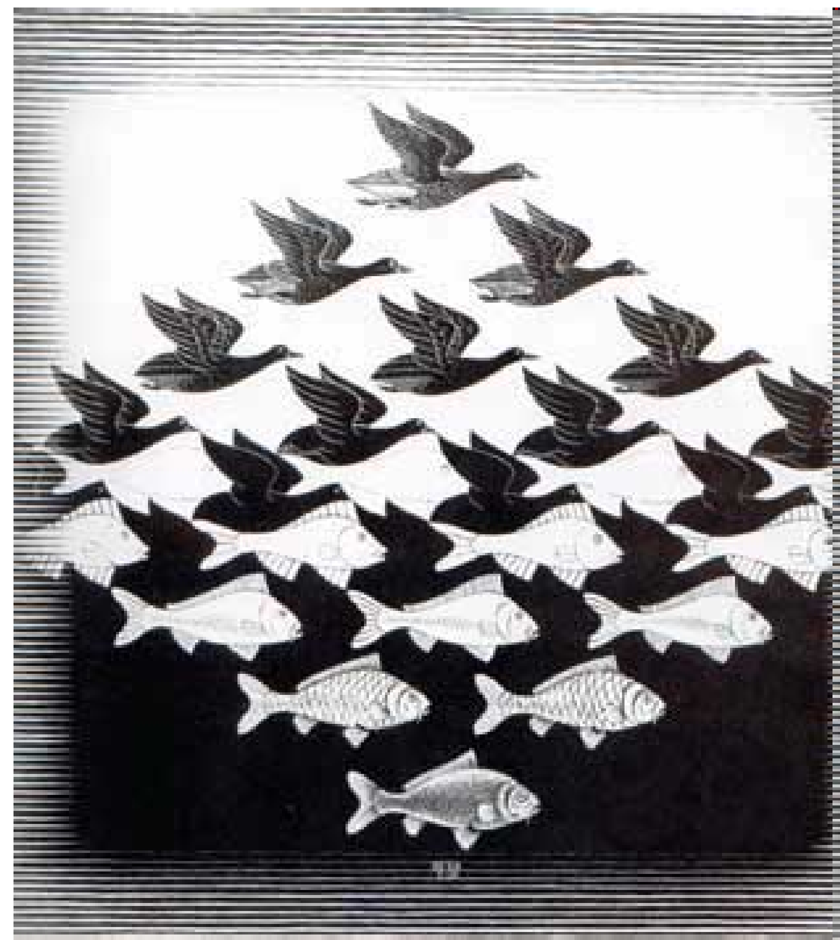
侍

# Andersen



Lo que estamos haciendo es

Sea una funcion dinamica

$$b(q,p;t)$$

Entonces

$$b(t) = b(0) + tb'(0) + \frac{1}{2}t^2 b''(0)\ldots.$$

Como es Hamiltoniano

$$b' = [b,H]_P = [H]b$$

Donde $]_P$ es corchete de Poisson

$$b'' = [[b,H],H] = [H]^2 b$$

$$b^n = [\ldots[b,H],H\ldots] = [H]^n b$$

Entonces

$$\boxed{\begin{aligned} b(t) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{t^r [H]^r b}{r!} \\ &= e^{t[H]} b = e^{Lt} b \end{aligned}}$$

# Resolucion de las ecuaciones de movimiento

**Tomemos en cuenta que para solo en r obtenemos**

$$f(t) = f(0) + \Delta r \frac{\partial}{\partial r} f(0) + \frac{1}{2!} (\Delta r)^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} f(0) + \ldots$$

Como $\Delta r = \dot{r}(0) \cdot t$

Entonces

$$f(t) = f(0) + \left(\dot{r}(0)\cdot t\right)\frac{\partial}{\partial r}f(0) + \frac{1}{2!}\left(\dot{r}(0)\cdot t\right)^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}f(0) + \ldots$$

.

llamando

$$\boxed{iL_r = \dot{r}(0)\frac{\partial}{\partial r}}$$

, podemos reescribir como

$$\left\{\begin{aligned} f(t) &= f(0) + iL_r t f(0) + \frac{1}{2!}(iL_r)^2 f(0) + \ldots \\ &= e^{iL_r} f(0) \\ &= \exp\left(\dot{r}(0)\cdot t\frac{\partial}{\partial r}\right)f(0) \\ &\boxed{= f\left[p(0), (r + \dot{r}(0)\cdot t)\right]} \end{aligned}\right.$$

Lo que estamos haciendo es

Sea una funcion dinamica

$$b(q,p;t)$$

Entonces

$$b(t) = b(0) + tb'(0) + \frac{1}{2}t^2 b''(0)\ldots.$$

Como es Hamiltoniano

$$b' = [b,H]_P = [H]b$$

Donde $]_P$ es corchete de Poisson

$$b'' = [[b,H],H] = [H]^2 b$$

$$b^n = [\ldots[b,H],H\ldots] = [H]^n b$$

Entonces

$$\boxed{\begin{aligned} b(t) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{t^r [H]^r b}{r!} \\ &= e^{t[H]} b = e^{Lt} b \end{aligned}}$$

# Resolucion de las ecuaciones de movimiento

**Tomemos en cuenta que para solo en r obtenemos**

$$f(t) = f(0) + \Delta r \frac{\partial}{\partial r} f(0) + \frac{1}{2!} (\Delta r)^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} f(0) + \ldots$$

Como $\Delta r = \dot{r}(0) \cdot t$

Entonces

$$f(t) = f(0) + \left(\dot{r}(0)\cdot t\right)\frac{\partial}{\partial r}f(0) + \frac{1}{2!}\left(\dot{r}(0)\cdot t\right)^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}f(0) + \ldots$$

.

llamando

$$\boxed{iL_r = \dot{r}(0)\frac{\partial}{\partial r}}$$

t

, podemos reescribir como

$$\left\{\begin{aligned} f(t) &= f(0) + iL_r f(0) + \frac{1}{2!}(iL_r)^2 f(0) + \ldots \\ &= e^{iL_r} f(0) \\ &= \exp\left(\dot{r}(0)\cdot t\frac{\partial}{\partial r}\right) f(0) \\ &\boxed{= f\left[p(0), (r + \dot{r}(0)\cdot t)\right]} \end{aligned}\right.$$

Sea ahora la expresion completa del propagador

$$iL = \dot{r}\frac{\partial}{\partial r} + \dot{p}\frac{\partial}{\partial p}$$

$$iLf = \dot{r}\frac{\partial}{\partial r}f + \dot{p}\frac{\partial}{\partial p}f = \dot{f} = [iL_r + iL_p]f \qquad \#$$

.

Usando la expresion de Totter, un paso en la evolucion temporal esta asociado al propagador:

$$\exp(iL_p\Delta/2)\exp(iL_x\Delta)\exp(iL_p\Delta/2) \qquad \#$$

Δt

Tenemos entonces que aplicar esto a $f$

$$\exp(iL_p\Delta/2)\exp(iL_x\Delta)\exp(iL_p\Delta/2)f = \exp(iL_p\Delta/2)\exp(iL_x\Delta)[\exp(iL_p\Delta/2)f]$$

# Trotter

Sea un Vector en el espacio de fases $\Gamma(t)$

$$\Gamma(t) = e^{iLt}\Gamma(0)$$

Donde en general:

$$\boxed{\begin{aligned} iL &= iL_x + iL_p \\ iL_x &= \frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x} \\ iL_p &= F(x)\frac{\partial}{\partial p} \end{aligned}}$$

Entonces para una funcion $f(x,p)$

$$\boxed{\begin{aligned} iL_x f(x,p) &= \frac{p}{m}\frac{\partial f(x,p)}{\partial x} \\ iL_p f(x,p) &= F(x)\frac{\partial}{\partial p} f(x,p) \end{aligned}}$$

$$\begin{aligned} iL_x iL_p f(x,p) &= \frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x}\left[F(x)\frac{\partial}{\partial p} f(x,p)\right] \\ &= \frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x} F(x)\frac{\partial}{\partial p} f(x,p) + F(x)\frac{\partial^2}{\partial x \partial p} f(x,p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} iL_p iL_x f(x,p) &= F(x)\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x} f(x,p)\right] \\ &= F(x)\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial x} f(x,p) + F(x)\frac{p}{m}\frac{\partial^2}{\partial x \partial p} f(x,p) \end{aligned}$$

Entonces

$$iL_p iL_x f(x,p) - iL_x iL_p f(x,p) \neq 0$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} e^{iLt} &= e^{(iL_x t + iL_p t)} = 1 + (iL_x + iL_p)t + \frac{1}{2}(iL_x + iL_p)^2 t^2 + \ldots \\ &= 1 + iLt + \frac{1}{2}\left[(iL_x)^2 + (iL_p)^2 + (iL_p)(iL_x) + (iL_x)(iL_p)\right]t^2 + \ldots \end{aligned}$$

$$e^{(iL_x t)} = 1 + (iL_x)t + \frac{1}{2}(iL_x)^2 t^2 + \dots$$

$$e^{(iL_p t)} = 1 + (iL_p)t + \frac{1}{2}(iL_p)^2 t^2 + \dots$$

Con

$$e^{(iL_x t)} e^{(iL_p t)} = \left[1 + (iL_x)t + \frac{1}{2}(iL_x)^2 t^2 + \dots\right] \cdot \left[1 + (iL_p)t + \frac{1}{2}(iL_p)^2 t^2 + \dots\right]$$

$$= 1 + iLt + \left[(iL_x)(iL_p) + \frac{1}{2}(iL_x)^2 + \frac{1}{2}(iL_p)^2\right] t^2 + \dots$$

O sea que

$$e^{(iL_x t + iL_p t)} \neq e^{(iL_x t)} e^{(iL_p t)}$$

$$e^{iLt} = 1 + iLt + \frac{1}{2}\left[(iL_x)^2 + (iL_p)^2 + (iL_p)(iL_x) + (iL_x)(iL_p)\right]t^2 + \ldots$$

Son diferentes

$$e^{(iL_x t)}e^{(iL_p t)} = 1 + iLt + \left[(iL_x)(iL_p) + \frac{1}{2}(iL_x)^2 + \frac{1}{2}(iL_p)^2\right]t^2 + \ldots$$

Pero el teorema de Trotter llega en nuestra ayuda

$$e^{(iL_x t + iL_p t)} = \lim_{M\to\infty}\left[e^{iL_p t/2M}\, e^{iL_x t/M}\, e^{iL_p t/2M}\right]^M$$

$$e^{(iL_x t + iL_p t)} = \lim_{M\to\infty}\left[ e^{iL_p t/2M}\, e^{iL_x t/M}\, e^{iL_p t/2M} \right]^M$$

$$e^{(iL_x t + iL_p t)} \approx \left[ e^{iL_p t/2M}\, e^{iL_x t/M}\, e^{iL_p t/2M} \right]^M$$

$$e^{(iL_x + iL_p)\, t/M} \approx \left[ e^{iL_p t/2M}\, e^{iL_x t/M}\, e^{iL_p t/2M} \right]$$

$$e^{iL\tau} = e^{(iL_x + iL_p)\,\tau} \approx \left[ e^{iL_p \tau/2}\, e^{iL_x \tau}\, e^{iL_p \tau/2} \right]$$

$$
\begin{aligned}
e^{iL_p\tau/2}\, e^{iL_x\tau}\, e^{iL_p\tau/2} &= \left(1 + (iL_p)\frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}(iL_p)^2\left(\frac{\tau}{2}\right)^2 + \ldots\right)\cdot \\
&\quad \left(1 + (iL_x)\tau + \frac{1}{2}(iL_x)^2\tau^2 + \ldots\right)\cdot \\
&\quad \left(1 + (iL_p)\frac{\tau}{2} + \frac{1}{2}(iL_p)^2\left(\frac{\tau}{2}\right)^2 + \ldots\right) \\
&= \ldots. \\
&= 1 + iL\tau + \frac{1}{2}(iL_x + iL_p)\tau^2 + \ldots
\end{aligned}
$$

$$
\boxed{e^{iL\tau} = e^{iL_p\tau/2}\, e^{iL_x\tau}\, e^{iL_p\tau/2} + O(\tau^2)}
$$

**Sea ahora la expresion completa del propagador**

$$iL = \dot{r}\frac{\partial}{\partial r} + \dot{p}\frac{\partial}{\partial p}$$

$$iLf = \dot{r}\frac{\partial}{\partial r}f + \dot{p}\frac{\partial}{\partial p}f = \dot{f} = [iL_r + iL_p]f \qquad \#$$

.

Usando la expresion de Totter, un paso en la evolucion temporal esta asociado al propagador:

$$\exp(iL_p\Delta/2)\exp(iL_x\Delta)\exp(iL_p\Delta/2) \qquad \#$$

Tenemos entonces que aplicar esto a $f$

$$\exp(iL_p\Delta/2)\exp(iL_x\Delta)\exp(iL_p\Delta/2)f = \exp(iL_p\Delta/2)\exp(iL_x\Delta)[\exp(iL_p\Delta/2)f]$$

1)

$$\exp(iL_p\Delta/2)f[p(0),r(0)] = f\left\{\left[p(0)+\frac{\Delta}{2}\,\dot{p}\,(0)\right],r(0)\right\}$$

Aqui $\dot{p}\,(0)$ esta asociado a $\frac{\partial}{\partial r}H(r(0),p(0))$

$$p\left(\frac{\Delta}{2}\right)$$

$$=f\left[\overbrace{p\left(\frac{\Delta}{2}\right)},r\left(0\right)\right]$$

2)

$$\exp(iL_x\Delta)f\left\{\left[p(\tfrac{\Delta}{2})\right], r(0)\right\} = \exp(iL_x\Delta)f\left\{\left[p(0) + \frac{\Delta}{2}\dot{p}(0)\right], r(0)\right\}$$

$$= f\left\{\left[p(0) + \frac{\Delta}{2}\dot{p}(0)\right], \left[r(0) + \Delta\,\dot{r}(\tfrac{\Delta}{2})\right]\right\}$$

$$= f\left\{\left[p(\tfrac{\Delta}{2})\right], [r(\Delta)]\right\}$$

$$p\left(\frac{\Delta}{2}\right)$$

Aqui $\dot{r}(\frac{\Delta}{2})$ esta asociado a

$$\frac{\partial}{\partial p}H(r(0), p(\tfrac{\Delta}{2})) = \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{p^2(\frac{\Delta}{2})}{2m} + V(r(0))\right]_{(0)}$$

$$\exp(iL_p\Delta/2)f\left\{p(\exp(iL_p\Delta/2)f\left[p(\frac{\Delta}{2}),r(\Delta)\right]\right\} =$$

$$= \exp(iL_p\Delta/2)f\left\{\left[p(0)+\frac{\Delta}{2}\dot{p}\,(0)\right],\left[r(0)+\Delta\,\dot{r}\,(\frac{\Delta}{2})\right]\right\}$$

$$\boxed{= f\left\{\left[p(0)+\frac{\Delta}{2}\dot{p}\,(0)+\frac{\Delta}{2}\dot{p}\,(\Delta)\right],\left[r(0)+\Delta\,\dot{r}\,(\frac{\Delta}{2})\right]\right\}}$$

Aqui $\dot{p}\,(\Delta)$ esta asociado a $\frac{\partial}{\partial r}H(r(\Delta),p(\frac{\Delta}{2}))\ = \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{p^2(\frac{\Delta}{2})}{2m}+V(r(\Delta))\right]$

VERLET

$$r(t+\Delta t)=r(t)+v(t)\Delta t+\frac{\Delta t^2}{2\mathrm{m}}f(t)+\frac{\Delta t^3}{3!}\dddot{r}(t)+O(\Delta t^4)$$

$$r(t-\Delta t)=r(t)-v(t)\Delta t+\frac{\Delta t^2}{2\mathrm{m}}f(t)-\frac{\Delta t^3}{3!}\dddot{r}(t)+O(\Delta t^4)$$

$$r(t+\Delta t)+r(t-\Delta t)=2\mathrm{r}(t)+\frac{\Delta t^2}{m}f(t)+O(\Delta t^4)$$

Verlet algorithm

$$r(t+\Delta t)\approx 2\mathrm{r}(t)-r(t-\Delta t)+\frac{\Delta t^2}{m}f(t)$$

Velocity Verlet algorithm

$$r(t+\Delta t)\approx r(t)+v(t)\Delta t+\frac{\Delta t^2}{2\mathrm{m}}f(t)$$

$$v(t+\Delta t)\approx v(t)+\frac{\Delta t}{2\mathrm{m}}[f(t+\Delta t)+f(t)]$$

Sea el Lennard-Jones potential

$$u^{LJ}(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

Ahora truncated Lennard-Jones potential

$$u(r)=\begin{cases} u^{LJ}(r) & r\leq r_c \\ 0 & r>r_c \end{cases}$$

Finalmente truncated and shifted Lennard-Jones potential

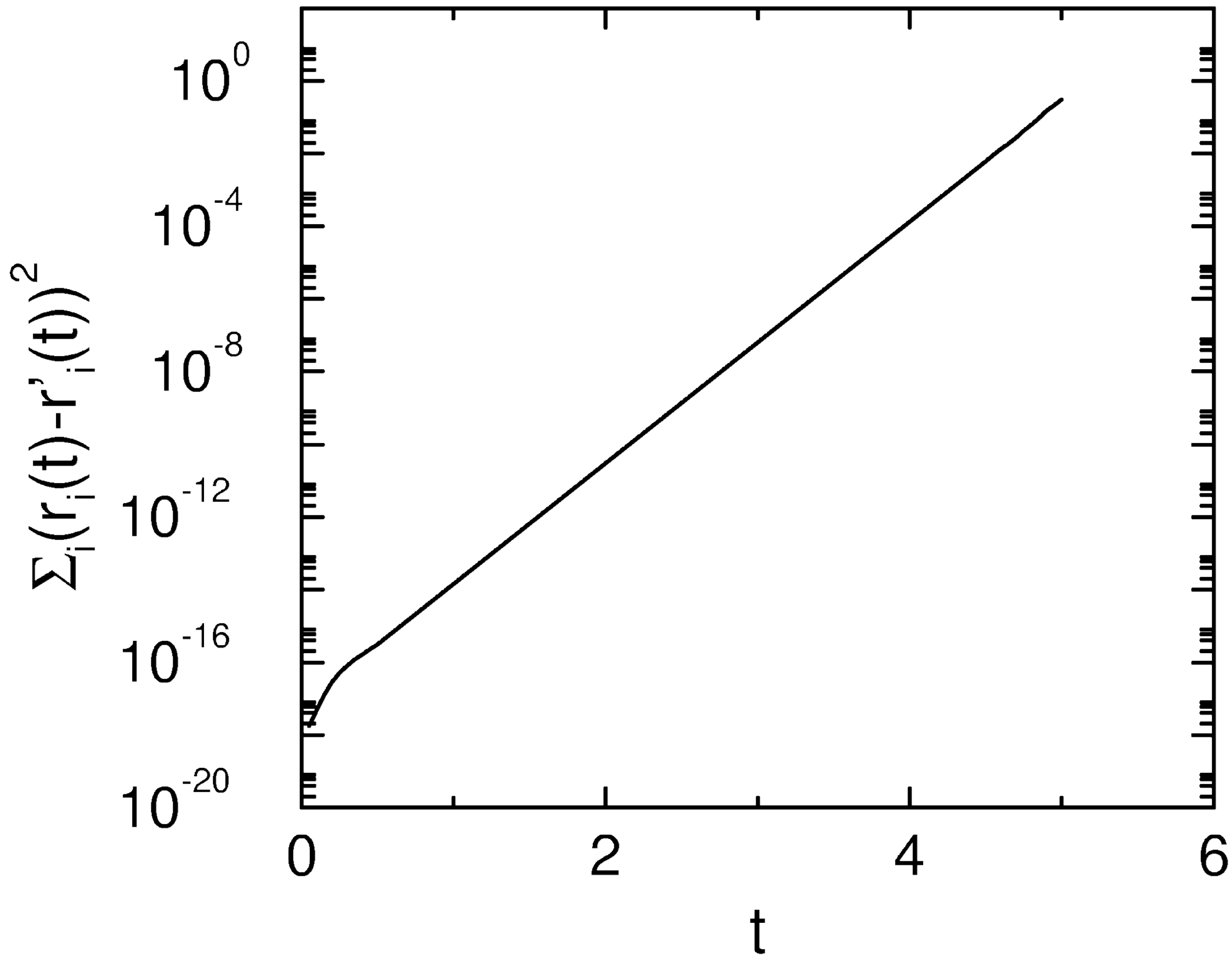
$$u(r)=\begin{cases} u^{LJ}(r)-u^{LJ}(r_c) & r\leq r_c \\ 0 & r>r_c \end{cases}$$

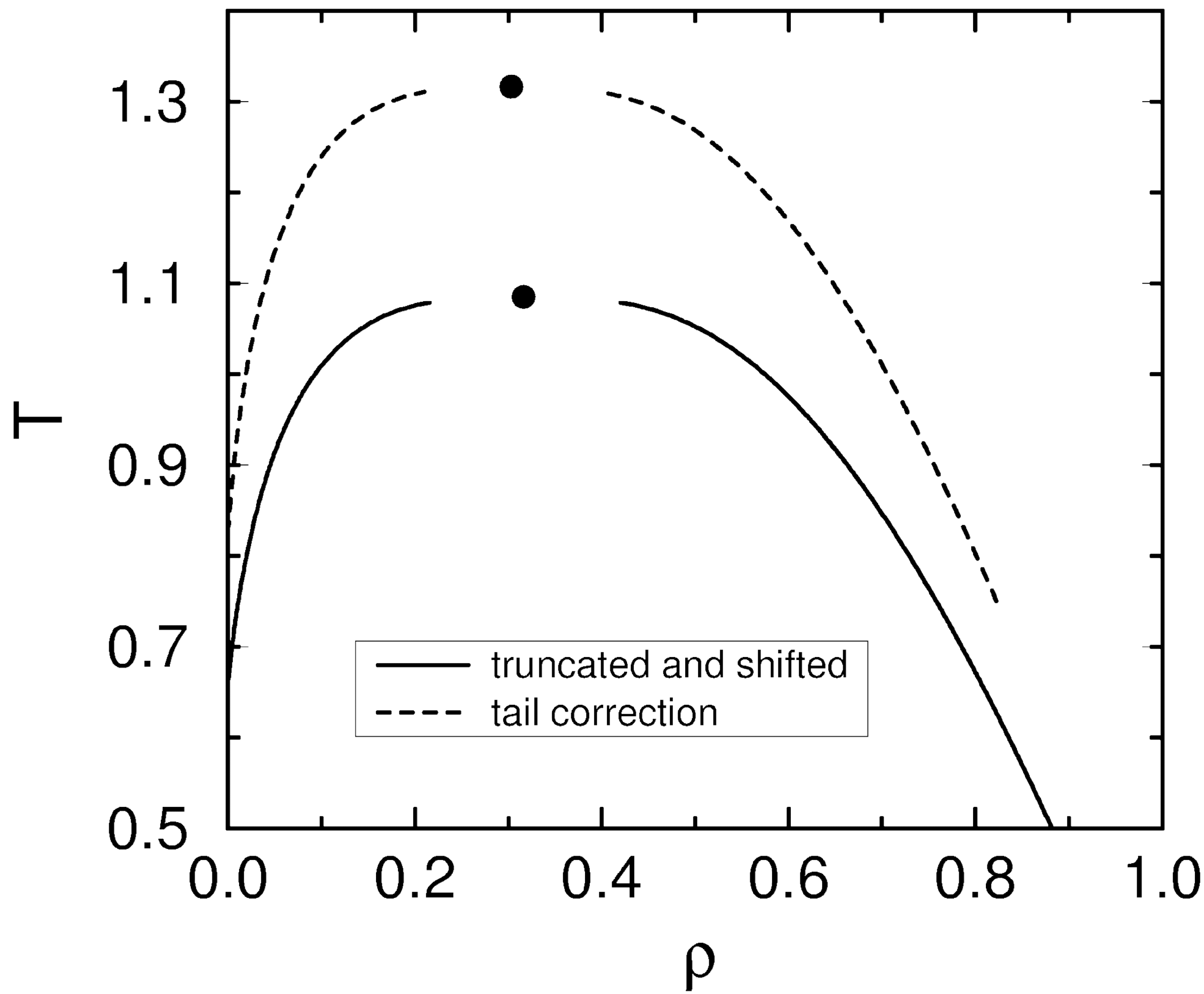
# Lyapunov instability

$$\left(\mathbf{r}^N(0),\mathbf{p}^N(0)\right)$$

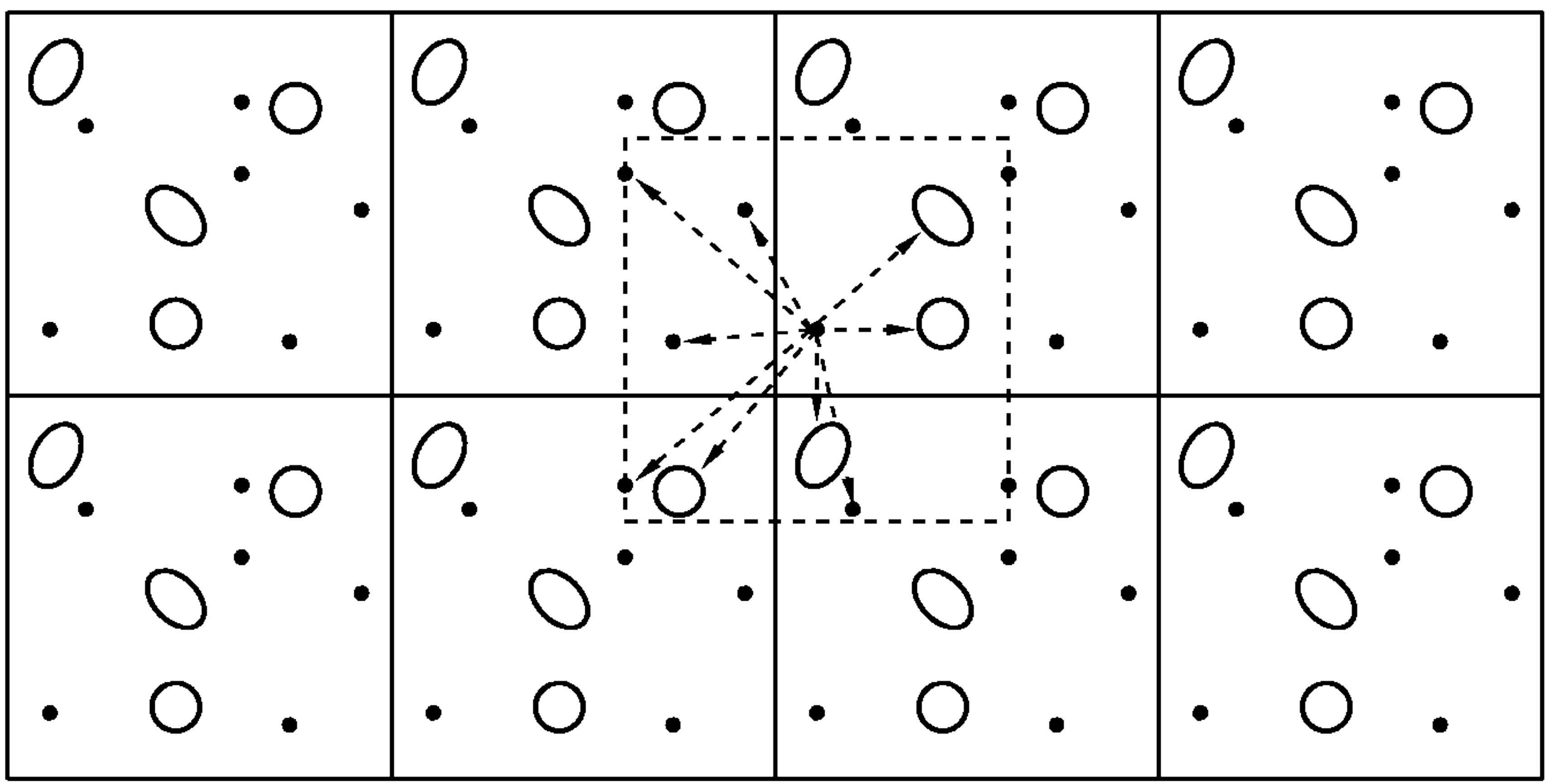
$$\left(\mathbf{r}^N(0),\mathbf{p}_1(0),\ldots,\mathbf{p}_j(0)+\varepsilon,\mathbf{p}_i(0)-\varepsilon\ldots,\mathbf{p}_N(0)\right)$$

$$\varepsilon=10^{-10}$$

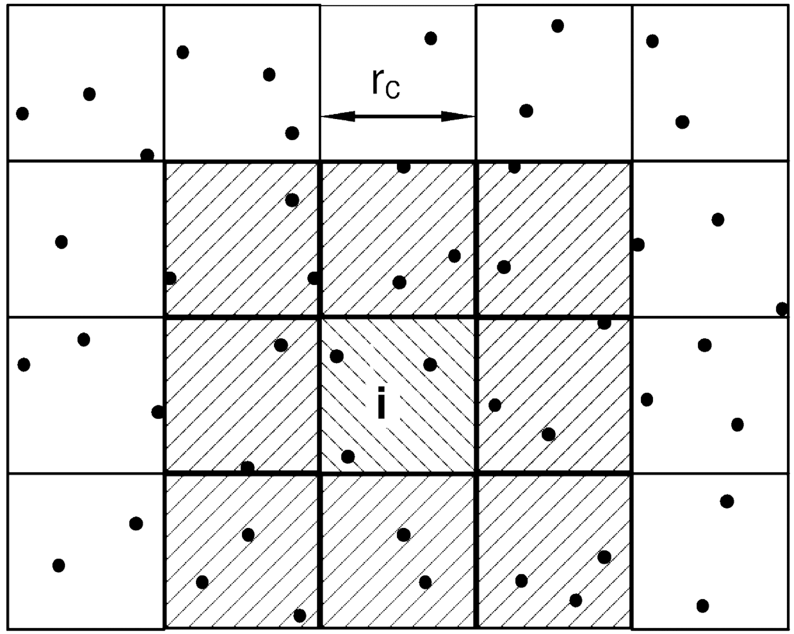




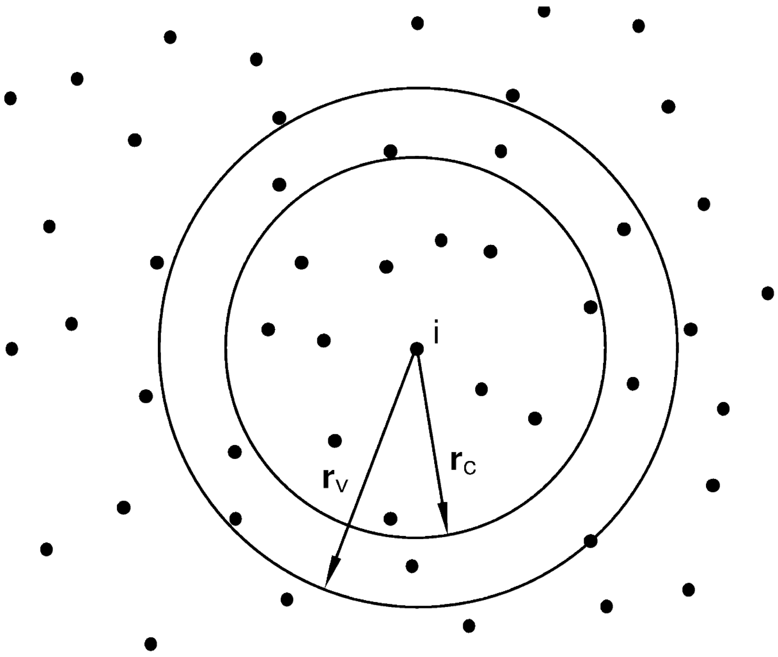
1.3
1.1
0.9
0.7
0.5
T
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
ρ
truncated and shifted
tail correction



Lista de celdas



Lista de Verlet



# Dinamica molecular isotermica

Sea una sistema descripto por un Hamiltoniano

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \sum_{j>i} v_{ij}$$

## La Temperatura

Sea la distribucion de velocidades de Maxwell-Boltzman

$$P(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{1}{kT}\frac{p^2}{2m}\right]$$

(distribución mas probable , la densidad de probabilidad de distribuciones se va a la $\delta$)

La temperatura viene dada por

$$kT = m\langle v_a^2 \rangle$$

pues

**Equiparticion**

# Equiparticion

Sea $x_i$ una $p_i$ o $q_i$

Sea $\Gamma = \Gamma(E), \omega = \omega(E), \Sigma = \Sigma(E)$

Sea $\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \Rightarrow \left\langle q_i \, \dot{p}_j \right\rangle$ u otras combinaciones de este tipo

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma} \int_{E<H<E+\Delta} dp\,dq \left[ x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right]$$

**Γ**

$$= \frac{1}{\Gamma} \Delta \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\,dq \left[ x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right]$$

**Σ**

$$= \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\,dq \left[ x_i \left( \frac{\partial (H-E)}{\partial x_j} \right) \right]$$

$$= \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\,dq \frac{\partial}{\partial x_j} \left( x_i (H-E) \right) \overbrace{- \delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\,dq (H-E)}^{\text{para el termino extra}}$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\, dq \frac{\partial}{\partial x_j} \left( x_i ( H - E ) \right) - \delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\, dq ( H - E )$$

El primer termino se lleva a una integral de sup. con $(H - E) = 0$ entonces

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\, dq ( E - H )$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\, dq\, E - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\, dq\, H \Rightarrow$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \left( E \Sigma ( E ) \right) - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \le E} dp\, dq\, H$$

derivando...

$$=\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\Sigma(E)+\delta_{ij}\frac{1}{\omega}E\frac{\partial}{\partial E}(\Sigma(E))-\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\frac{\partial}{\partial E}\int_{H\le E} dp\,dq\,H$$

$$=\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\Sigma(E)+\delta_{ij}\frac{1}{\omega}E\frac{\partial}{\partial E}(\Sigma(E))-\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\left[\frac{\int_{H\le E+\Delta E} dp\,dq\,H-\int_{H\le E} dp\,dq\,H}{\Delta E}\right]$$

$$=\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\Sigma(E)+\delta_{ij}\frac{1}{\omega}E\frac{\partial}{\partial E}(\Sigma(E))-\delta_{ij}\frac{1}{\omega}E\frac{\Gamma}{\Delta E}$$

$$=\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\Sigma(E)+\delta_{ij}\frac{1}{\omega}E\omega-\delta_{ij}\frac{1}{\omega}E\omega$$

$$\boxed{=\delta_{ij}\frac{1}{\omega}\Sigma(E)}$$

$$\left[\int_{H\le E+\Delta E} dp\,dq\,H-\int_{H\le E} dp\,dq\,H\right]=$$

$$=\left[\int_{H\le E} dp\,dq\,H+\int_{E\le H\le E+\Delta E} dp\,dq\,H-\int_{H\le E} dp\,dq\,H\right]=$$

$$=\int_{E\le H\le E+\Delta E} dp\,dq\,H$$

$$= \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E)$$

$$= \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}} = \delta_{ij} \frac{1}{\frac{\partial}{\partial E} \log(\Sigma)} = \delta_{ij} \frac{k}{\frac{\partial S}{\partial E}}$$

$$= \delta_{ij} kT$$

O sea …

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_J} \right\rangle = \delta_{ij} kT}$$

De donde

$$\boxed{\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = kT}$$

como $\frac{\partial H}{\partial q} = -\dot{p} \Rightarrow$

$$\boxed{\left\langle \sum q_i \dot{p}_i \right\rangle = -3NkT}$$

Teorema del virial!

Si $H = \sum A_i p_i^2 + \sum B_i q_i^2 \Rightarrow$

$$\left\langle \sum (p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}) \right\rangle = < 2H > = fkT$$

y esto es el teorema de equiparticion, con f los grados de libertad $\longrightarrow$ c/grado aporta $\frac{1}{2}kT$

**Volviendo**

Resulta que si calculo

$$\langle p^2 \rangle = \int d^3p \, p^2 \, P(p) = 3mkT$$

$$\langle p^4 \rangle = \int d^3p \, p^4 \, P(p) = 15(mkT)^2$$

y ahora calculamos la varianza relativa

$$\boxed{\frac{\sigma^2_{p^2}}{\langle p^2\rangle^2} = \frac{\langle p^4\rangle - \langle p^2\rangle^2}{\langle p^2\rangle^2} = \frac{15(mkT)^2 - (3mkT)^2}{(3mkT)^2} = \frac{6}{9}}$$

Por lo que si medimos la energia cinetica por particula como medida de la temperatura en el canonico tenemos

$$\boxed{\frac{\sigma^2_{T_k}}{\langle T_k\rangle^2_{NVT}} = \frac{\langle T_k^2\rangle_{NVT} - \langle T_k\rangle^2_{NVT}}{\langle T_k\rangle^2_{NVT}}}$$

con $\langle T_k\rangle^2_{NVT} = \frac{\langle p^2\rangle^2}{4m^2}$

Con

$$\langle T_k^2 \rangle = \langle (\sum p_i^2)(\sum p_i^2) \rangle = N\langle p_i^2 p_i^2 \rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \langle p_i^2 \rangle \langle p_j^2 \rangle = N\langle p^4 \rangle + N(N-1)\langle p^2 \rangle^2$$

obtenemos

$$\boxed{\begin{gathered} \frac{\sigma_{T_k}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} = \frac{N\langle p^4 \rangle + N(N-1)\langle p^2 \rangle \langle p^2 \rangle - N^2 \langle p^2 \rangle \langle p^2 \rangle}{N^2 \langle p^2 \rangle \langle p^2 \rangle} \\ \frac{\sigma_{T_k}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} = \frac{1}{N} \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{2}{3N} \end{gathered}}$$

Solo cuando N $\rightarrow \infty$ Las fluctuaciones se van a 0

# Escaleo de las velocidades

$$\frac{3}{2}NkT = \sum \frac{1}{2}mv_i^2$$

Se reescalean las velocidades con

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T}} \Rightarrow v' \rightarrow \lambda \cdot v$$

Problemas con las fluctuaciones no es Canónico

# Termostato de Berendsen

En este caso Berendsen propone:

$$\boxed{mv' = F - m\gamma v + R(t)}$$

$F_i$ es una fuerza sistematica (la usual)

$R_i$ es una variable estocastica con valor medio 0 y

$$\langle R_i(t) R_j(t+\tau) \rangle = 2 m_i \gamma_i k T_0 \delta(\tau) \delta_{ij}$$

$\gamma_i$ determina la fuerza del acoplamiento

Es decir las velocidades de las partículas esta acopladas al reservorio vía una ecuación de Langevin

Movimiento Browniano

Newton

$$m\frac{dv}{dt} = F$$

Caso unidimensional

Langevin propone 2 partes de F (en ausencia de campo exterior)

Un término, $F_A$ de fricción

$$F_A = -m\gamma v$$

$F_B$ es rápidamente fluctuante , de valor medio 0 y auto correlacionada según :

$$\langle F_B(t) F_B(t') \rangle = C\delta(t - t')$$

Para una partícula esférica

$$\boxed{m\frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_B,}$$

con ley de Stoke

$$\alpha = 6\pi a\eta$$

Si hay un campo exterior:

$$\boxed{m\frac{dv}{dt} = F_C - \alpha v + F_B}$$

Desplazamiento cuadrático medio:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{2kT}{\alpha} + \frac{2kT}{\alpha\gamma}\left(e^{-\gamma t} - 1\right) \\ &= \frac{2kT}{\alpha}\left[t - \frac{1}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right)\right] \end{aligned}$$

La dependencia temporal de T viene en este caso dada por su relacion con $E_k$

$$\boxed{\frac{d}{dt}E_k = \lim_{\Delta t \to 0}\left[ \left\{ \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2(t+\tau) - \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) \right\} / \tau \right]}$$

$$\begin{aligned}\Delta v &= v(t+\tau) - v(t) \\ &= \frac{1}{m}\int_t^{t+\tau} [F(t') - m\gamma v(t') + R(t')]dt\end{aligned}$$

Usando que

$$\sum \int_t^{t+\tau} dt' \int_t^{t+\tau} dt'' R_i(t') R_i(t'') = 6Nm\gamma k\, T_0\, \tau$$

Se obtiene

$$\boxed{\frac{d}{dt}E_k = \sum v_i F_i + 2\gamma\left(\frac{3N}{2}kT_0 - E_k\right)}$$

el primer termino de la derecha es - la derivada de la energia potencial

El segundo es el acoplamiento al baño termino que expresado en terminos de la temperatura da

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = 2\gamma(T_0 - T)$$

Esta condicion se obtiene de la primer ecuacion sin el $R$

$$\boxed{mv' = F - m\gamma\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)v}$$

Etonces tenemos un scaling

$$v \to \lambda v$$

con

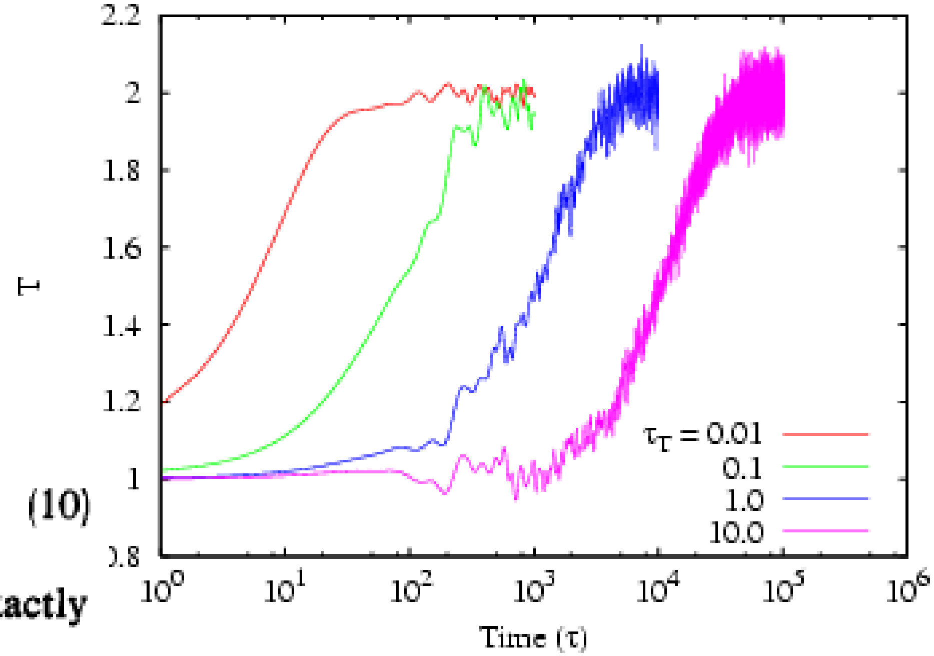
$$\boxed{\lambda = 1 + \frac{\tau}{2\tau_T}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)}$$

Escaleo de velocidades

# Las fluctuaciones dan mal

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

256 particulas




$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right). \qquad (10)$$

The change in temperature per step can also be made exactly equal to $(T_0 - T)\Delta t / \tau_T$, yielding

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]^{1/2}. \qquad (11)$$

**Molecular dynamics with coupling to an external bath**


H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola,[a] and J. R. Haak

*Laboratory of Physical Chemistry, The University of Groningen, Nijenborgh 16, 9747 Ag Groningen, The Netherlands*

# Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[a]

Hans C. Andersen

*Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94305*
(Received 10 July 1979; accepted 31 October 1979)

# Algoritmo de Andersen

Supongamos que tenemos nuestro sistema descripto por un Hamiltoniano dado

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \sum_{j>i} v_{ij}$$

La evolucion ocurre sobre el hiperplano caracterizado por $E$

Ahora queremos acoplar nuestro sistema a un baño termico de modo que tenga una dada temperatura $T$ (fluctuante para un sistema finito) y por lo tanto con una energia no bien definida, nuestro sistema debera "visitar" todos los hiperplanos de energia $E$ pero con el peso correspondiente al sistema canonico.

La forma que tiene el baño termico de "comunicarle" su temperatura el sistema de interes es via las "colisiones" entre ambos sistemas.

En este algoritmo esto se hace del sisguiente modo

El objetivo es encontrar una trayectoria “dinámica” tal que los promedios calculados sobre la misma sean los del ensemble canónico

a) se considera que existe un sistema "fantasma"

b) el sistema de interes sobrelleva colisiones con particulas del sistema "fantasma"

instantaneas,

no correlacionadas

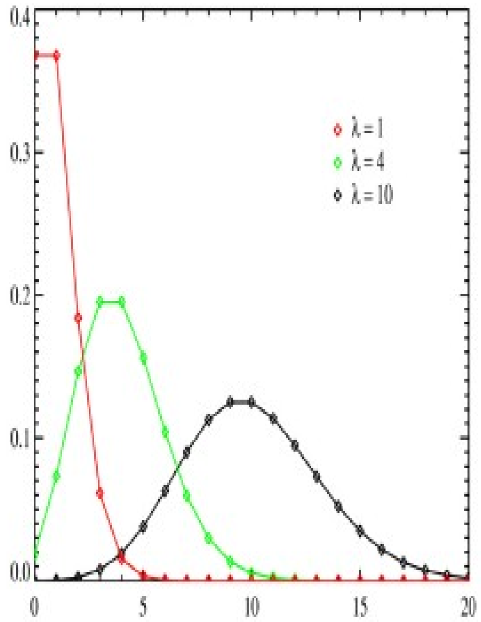
de acuerdo con un proceso de Poisson

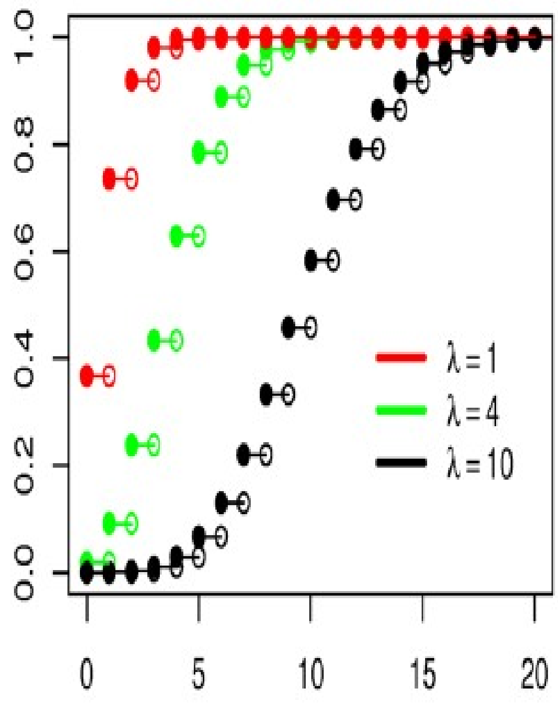
Entre colision y colision el sistema evoluciona segun las ecuaciones de Hamilton o sea se mueve en "su" hiperplano

La distribucion de Poisson

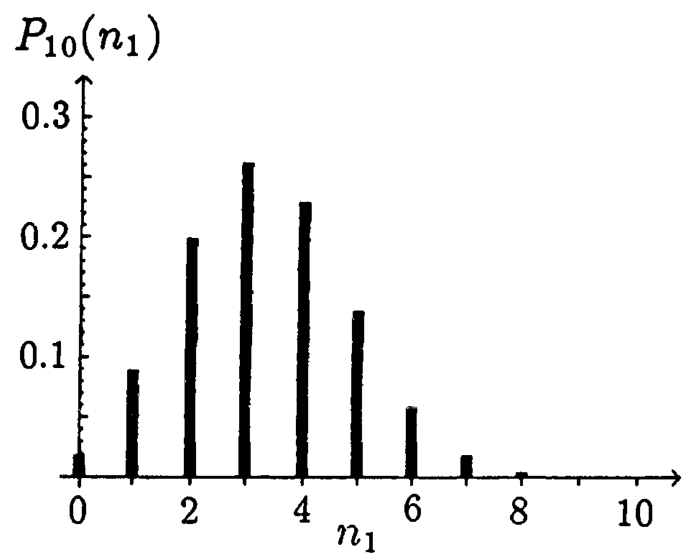
$$P(N(t)=k)=\frac{\exp(-\lambda t)\cdot(\lambda t)^k}{k!}$$

$$P(N(t)=1)=\exp(-\lambda t)\cdot\lambda t$$



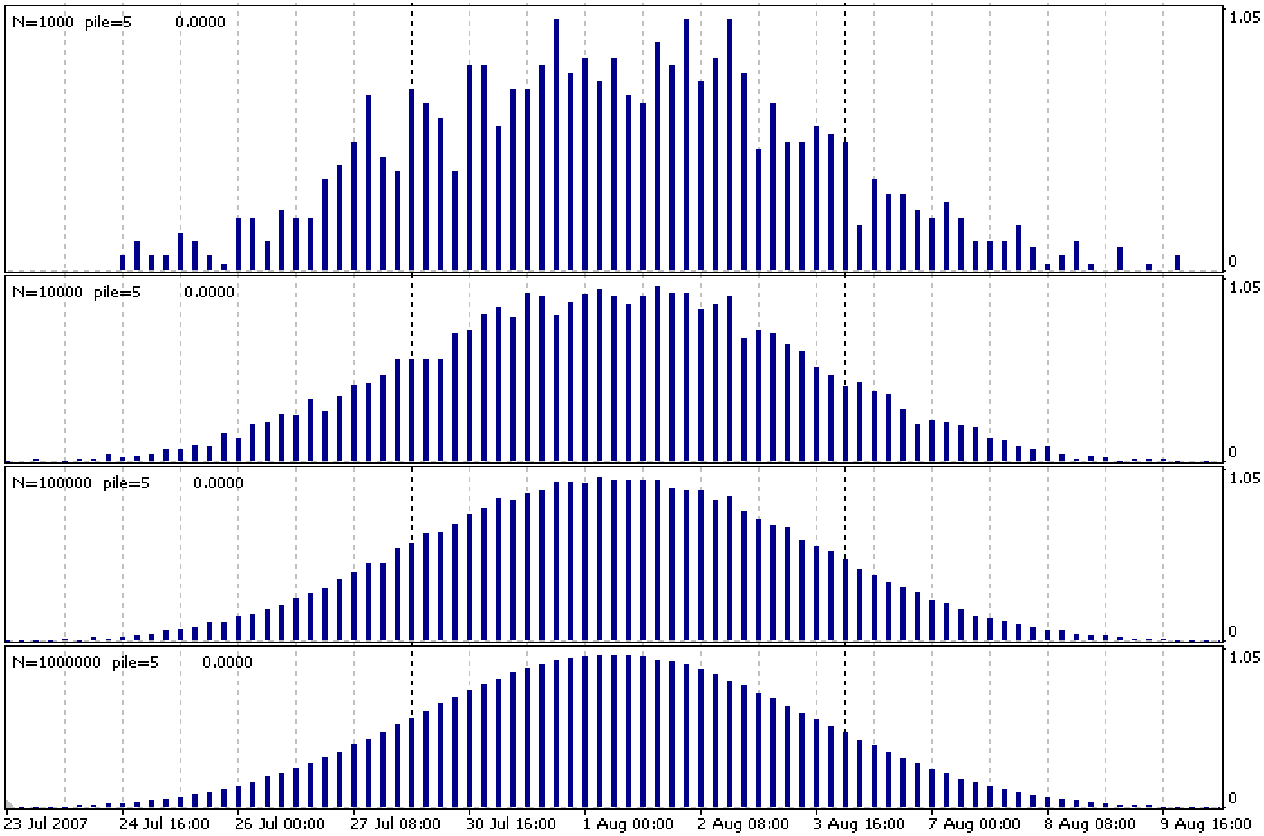
$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_0!n_1!} q^{n_0} p^{n_1}$$



GAUSSIAN

Binomial en el limite de
N grande y
pN no pequeño

$$P_N(n_1) = \frac{1}{\sigma_N\sqrt{2\pi}} \exp\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\left(n_1 - \langle n_1 \rangle\right)^2}{\sigma_N{}^2} \right\}$$




Promedio de 5 numeros tomados de una distribución uniforme

# Poisson

Binomial en el limite de

$N \to \infty$

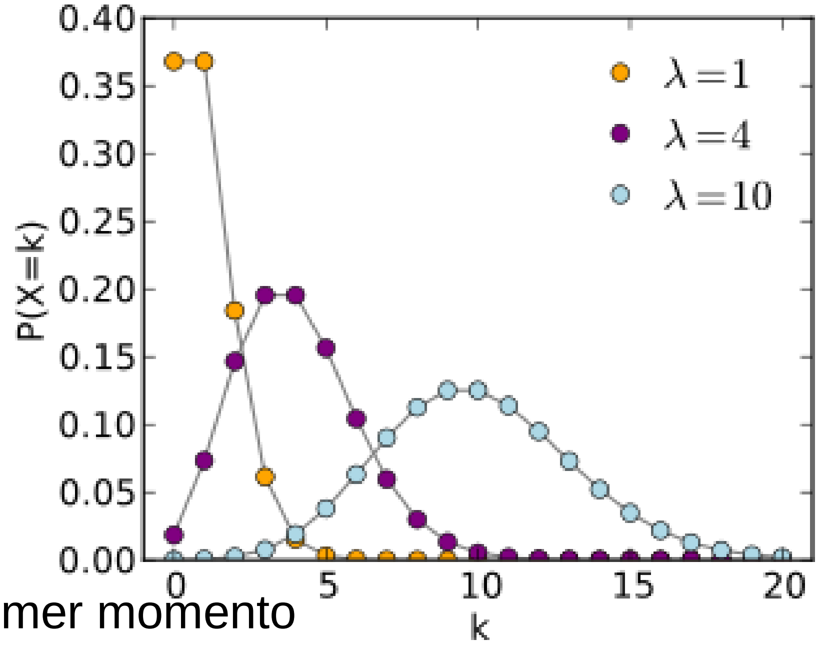
y

$p \to 0$

con

$Np \to \lambda$

$$P_N(n_1) = \frac{\lambda^{n_1} e^{-\lambda}}{n_1!}$$

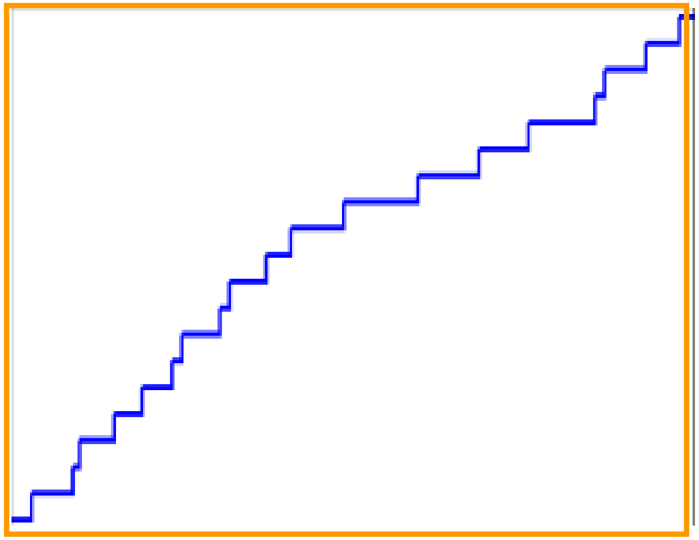



Solo depende del primer momento

Por otro lado la probabilidad de que el intervalo entre dos eventos

sea $t$ es

$$P(t) = \lambda \cdot \exp(-\lambda t)$$



# Proceso segun Andersen

| |
|---|
| a) elegimos los tiempos a los cuales se producíran las colisiones $(t_1,\ t_2,\ ....t_i\ ....t_j\ ...\ )$ |
| b) Entre $t_i$ y $t_{i+1}$ el sistema evoluciona Hamiltonianamente |
| c) Se eligen condiciones iniciales arbitrarias |
| c) A $t_{i+1}$ se produce la colision, entonces<br>Se elige una particula al azar<br>El nuevo momento de la particula se sortea de una MB a temperatura $T$ (direccion aleatoria) |

Tenemos una cadena de Markov!!!!!!!!

## Es Esto Canonico?

O sea:

$$\overline{F} = F_{NVT}(N,V,T)$$

Recodemos que En el caso de cadenas de Markov , si las probabilidades de transicion son tales que

son estacionarias
son aperiódicas
son irreducibles
tienen una distribución invariante

Resulta que la distribucion que es invariante para este caso es

$$\frac{1}{N!}\frac{\exp(-H\beta)}{Q(N,V,T)}$$

Pues

Es el punto fijo

es invariante ante los choques estocasticos

es invariante ante la evolucion hamiltoniana

Para demostrar que es aperiodica basta encontrar un estado tal que

$p_{ii} \neq 0 \Rightarrow$ basta con que exista un minimo local del potencial el estado con todos los momentos 0

Como la irreducibilidad no sepuede demostrar en general theorem. Hence the theorem should be restated as: *if the Markov chain generated by the constant temperature molecular dynamics procedure is irreducible in phase space, the time average of any F calculated from a trajectory is equal to the ensemble average of F for the canonical ensemble in which the temperature is T*, i.e.,

$$\bar{F} = F_{NVT}(N, V, T) \ . \tag{4.2}$$

Q.E.D.

Hay una discusion en el paper original acerca de la posibilidad de la aparicion de configuraciones

no ergodicas de las que no se pueda salir... pero eso es un problema general

# Valor de $\lambda$

Sea un pequeño volumen en el sistema de interes

Sea una fluctuacion de la temperatura tal que $T \to T + \Delta T$

Luego aparece un gradiente y entonces hay flujo de energia

Por analisis dimensional (recordar percolacion) el flujo de calor por unidad de tiempo

$$\boxed{-\alpha\kappa(\Delta T)V^{1/3}}$$

con $\kappa$ la conductividad termica

Si nos fijamos en las colisiones$\to$

# 1 Conductividad

Sea el siguiente experimento :

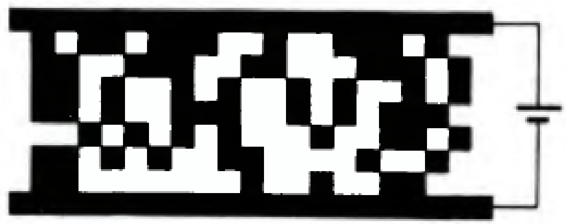


Fig. 24. Definition of the conductance of a random conductor network. All copper squares in the topmost row of the lattice are connected to a heavy copper bar (no loss of energy in the bar), and so are all squares in the bottom row. A battery then applies a unit voltage between these two bars. The resulting electrical current is called the conductance.

la lattice completa tiene $LXN$ cuadrados y algunos estan "llenos de cobre" y los otros vacios

Si el sistema fuese homogeneo entonces la conductancia seria

a) proporcional al area $\Longrightarrow N^{d-1}$
b) inversamente a la longitud $\Longrightarrow 1/L$

.

Del mismo modo la resistividad es proporcional a

$$R' \propto L/N^{d-1} \tag{1}$$

Entonces con $I = V/R$ con $V = 1$ queda $1/R$

Si definimos la conductividad $\Sigma$ que depende del material es la proporcionalidad

$$I = 1/R = \Sigma C \tag{2}$$

Para $L = N$

$$\Sigma = I/C = I/(L^{d-1}/L) = I \cdot L^{2-d}$$

En valor medio tendremos que cada colision $\Rightarrow$

el sistema en $T+\Delta T$ luego la energia media de la particula es $\frac{3}{2}k(T+\Delta T)$

luego de la colision la energia media de la particula es $\frac{3}{2}kT$

El flujo por colision es -$\frac{3}{2}k\Delta T$

entonces el flujo es

$$\boxed{-\frac{3}{2}k\Delta T \cdot N\lambda}$$

Entonces

$$\boxed{\alpha\kappa(\Delta T)V^{1/3} = \frac{3}{2}k\Delta T \cdot N\lambda}$$

De donde con $\rho = \frac{N}{V}$

$$\alpha\kappa V^{1/3} = \frac{3}{2}k \bullet \rho V\lambda$$

$$\alpha\kappa = \frac{3}{2}k \bullet \rho V^{2/3}\lambda \Rightarrow$$

$$\boxed{\lambda = \frac{2}{3}\alpha\,\kappa\,/[k \bullet \rho V^{2/3}] = \frac{\frac{2}{3}\alpha\,\kappa}{[k \bullet \rho V^{2/3}]}}$$

De donde se obtiene una estimacion de $\lambda$.

Resultados para lennard jones, cortado y corrido y luego corregido

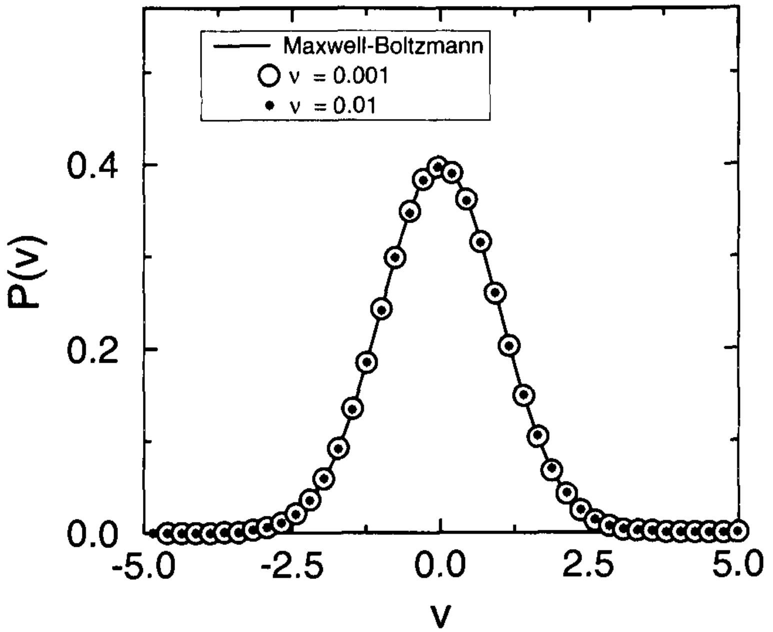



**Figure 6.1:** Velocity distribution in a Lennard-Jones fluid ($T = 2.0$, $\rho = 0.8442$, and $N = 108$). The solid line is the Maxwell-Boltzmann distribution (6.1.1), and the symbols are from a simulation using $\nu = 0.01$ and $\nu = 0.001$ as collision rates.

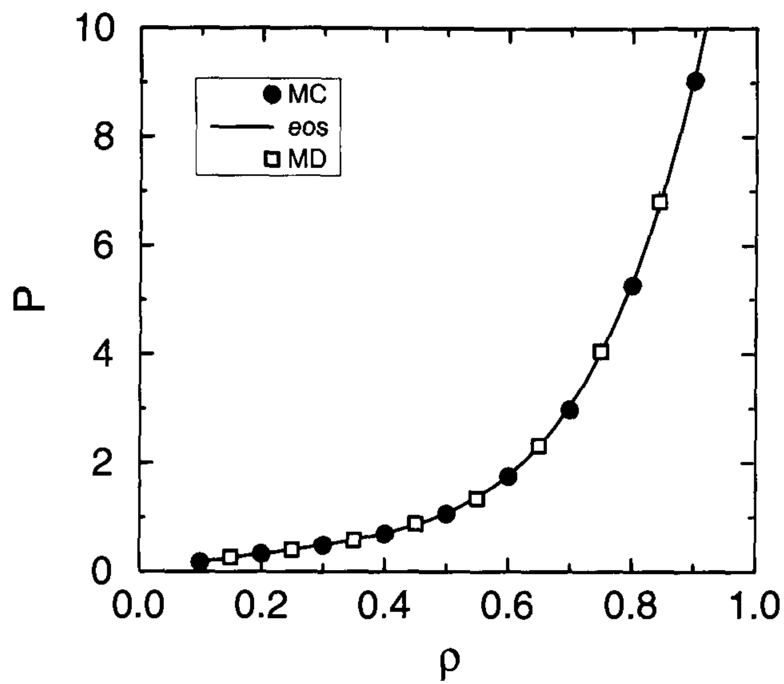



**Figure 6.2:** Equation of state of the Lennard-Jones fluid ($T = 2.0$ and $N = 108$); comparison of the Molecular Dynamics results using the Andersen thermostat (open symbols) with the results of Monte Carlo simulations (closed symbols) and the equation of state of Johnson *et al.* [62].

Atencion :

Las velocidades aleatorias alteran los problemas de flujo