

侍

# Microcanonical



# Ensemble Microcanonico

Sistema  $NVE$

Todos los microestados compatibles con la condiciones macroscopicas son igualmente probables

La Termodinamica viene de conocer la entropia

$$S = k \log \Gamma$$

$$S = k \log \Sigma$$

Repasamos

# Microcanonico

Condiciones

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

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

El sistema esta aislado  $\rightarrow E$

Trabajamos en  $\Gamma$

$\rho(p, q, t) d^{3N}q d^{3N}p =$  numero de puntos ...

Se satisface Liouville  $\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right\} = 0$

si  $\rho$  no depende explicitamente del tiempo

(estamos estudiando el equilibrio!)

si  $\rho(p, q) = \rho(H(p, q))$

Entonces  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \rightarrow \rho$  no varia con el tiempo

Equiprobabilidad a priori.

$\rho = cte$  es solucion

entonces

$$\rho = \left\{ \begin{array}{l} cte \text{ si } E \in (E, E + \Delta E) \\ 0 \text{ en otro caso} \end{array} \right\}$$

Sea  $f(p, q)$

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

$f_{mp}(p, q) \rightarrow$  corresponde al maximo volumen

Mas probable



$$f_{mp}(p, q) \approx \langle f(p, q) \rangle \text{ si } \frac{\langle f(p, q)^2 \rangle - \langle f(p, q) \rangle^2}{\langle f(p, q) \rangle^2} \ll 1$$

(para dist angosta!)

## Ensemble microcanonico

Sea

$$\Gamma(E) = \int \rho(p, q) d^{3N}q d^{3N}p$$

$$\Sigma(E) = \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)$$

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta$$

$$V \propto R^d$$

$$A \propto R^{d-1}$$

$$R \propto (A)^{\frac{1}{d-1}} \Rightarrow$$

$$V \propto A^{\frac{d}{d-1}} \xrightarrow{d \rightarrow \infty} A$$

Como  $d \sim 10^{23}$

$$\Gamma(E) \leftrightarrow \Sigma(E)$$

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E) \\ = k \log \Sigma(E)$$

Siguiendo a Boltzmann

Sea  $S$  la entropía

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E)$$

En los sistemas que estamos tratando ( $H = H_1 + H_2$ ) ...

a)  $S$  es extensiva

b)  $S$  satisface la segunda ley.

a)

Sean dos sistemas aislados ...

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Gamma_1(E_1)$$

$$S_2(E_2, V_2) = k \log \Gamma_2(E_2)$$



Luego los ponemos en contacto, el sistema resultante



tendra

$$E = E_1 + E_2$$

} Dado que H ...

Los volúmenes satisfacen

$$\Gamma_1 \Gamma_2 \quad (*)$$

sin embargo hay muchas formas de construir esto

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1[i \cdot \Delta] \cdot \Gamma_2[E - (i \cdot \Delta)]$$

con  $N = N_1 + N_2$  y  $V = V_1 + V_2$

Entonces

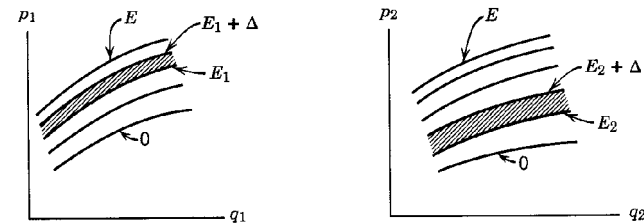


Fig. 6.1 The microcanonical ensemble of the two subsystems.

(\*) como los sistemas estaban en equilibrio para cada estado de un dado sistema le corresponden todos los del otro

$$S = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1)$$

Sea el termino mas grande de la suma  $\Gamma_1(\overline{E}_1) \Gamma_2(\overline{E}_2)$

$$\Gamma_1(\overline{E}_1) \Gamma_2(\overline{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\overline{E}_1) \Gamma_2(\overline{E}_2)$$

luego

$$k \log[\Gamma_1(\overline{E}_1) \Gamma_2(\overline{E}_2)] \leq S \leq k \log\left[\frac{E}{\Delta}\right] + k \log \Gamma_1(\overline{E}_1) \Gamma_2(\overline{E}_2)$$

pero

$\log \Gamma \propto N$  ; pues  $\Gamma$  va como el  $[v_p v_q]^N$   
 $\log E \propto \log N$  ; pues  $V$  va como  $N\gamma$  con  $\gamma$  el numero medio de vecinos

Entonces

$$S(E, V) = S(\bar{E}_1, V) + S(\bar{E}_2, V) + O(\log N)$$

Como  $\bar{E}_1, \bar{E}_2$ , son los valores que maximizan  $\rightarrow$

$$\delta[\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] = 0 \quad (\text{dejamos la } \bar{\quad})$$

con

$$\delta[E_1 + E_2] = 0$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 \Gamma(E_2) + \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 \Gamma(E_1) = 0$$

Como

$$\delta E_1 = - \delta E_2$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 \Gamma(E_2) - \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \delta E_1 \Gamma(E_1) = 0$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \Gamma(E_2) = \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \Gamma(E_1)$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \frac{1}{\Gamma(E_1)} = \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \frac{1}{\Gamma(E_2)} \Rightarrow$$

luego

$$\left\{ \frac{\partial \log[\Gamma_1(E_1)]}{\partial E_1} \right\}_{E_1=\bar{E}_1} = \left\{ \frac{\partial \log[\Gamma_2(E_2)]}{\partial E_2} \right\}_{E_2=\bar{E}_2}$$

luego

$$\left\{ \frac{\partial S(E_1)}{\partial E_1} \right\}_{E_1=\bar{E}_1} = \left\{ \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right\}_{E_2=\bar{E}_2}$$

pero esto es entonces

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T} \Rightarrow T_1 = T_2$$

Respecto del crecimiento de la entropía

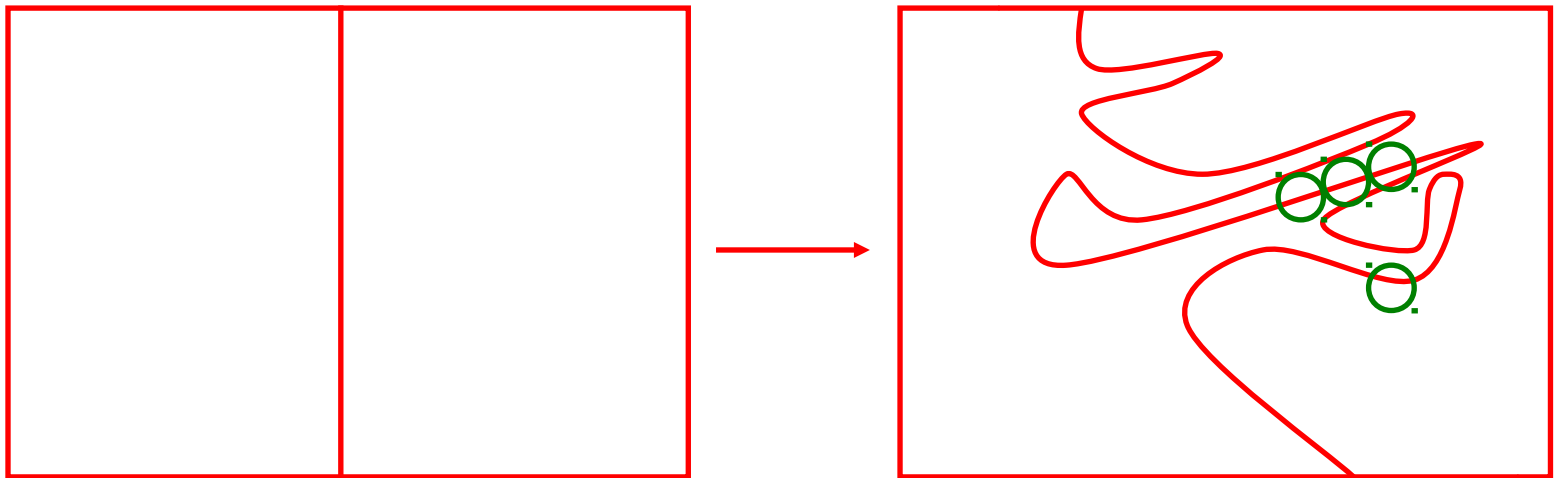
(argumento Huang)

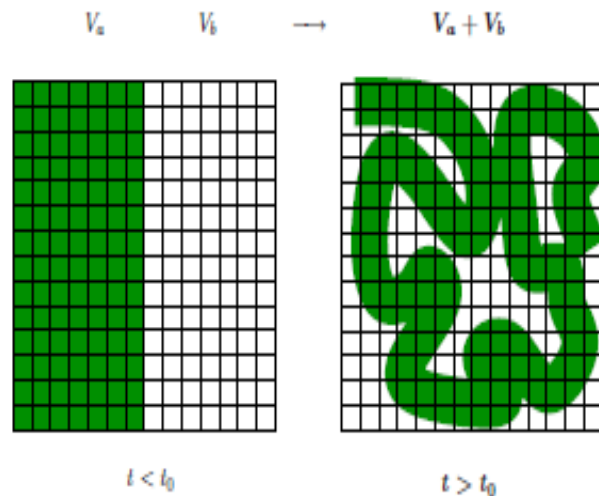
$$S = k \log \Gamma = k \log \Sigma$$

Si *el* sistema esta aislado  $\Rightarrow N$  fijo,  $E$  fijo,  $V$  no puede decrecer (no hay  $W$ )  $\rightarrow$  solo expansion libre. Como  $\Sigma$  es no decreciente de  $V$  ...

(version Gross)

liouville  $\rightarrow V_\Gamma$  no varia, pero como se Mide? (mixing)





## Second Law of Thermodynamics

Problem:

Due to Liouville Hamilton dynamics is  
area-conserving.

Thus one has to redefine Boltzmann's  $W$ .

Main idea:

Calculate  $W(E)$  not as Riemann (or better  
Lebesgue) integral but by "box-counting"  
which gives the area of the closure of  $\overline{W}$ :

Thus  $\overline{W}(t \rightarrow \infty) = W_{a+b}$ . Thus any  
subjectivity is avoided.

**De paso recordamos que**



# canonico

Microcanonico  $\Rightarrow (N, V, E)$

$$S = k \log \Gamma(E)$$

Supongamos que lo "separamos pero en contacto" en dos subsistemas caracterizados por

→  $H_1(p_1, q_1), H_2(p_2, q_2)$

→  $N_1, N_2$

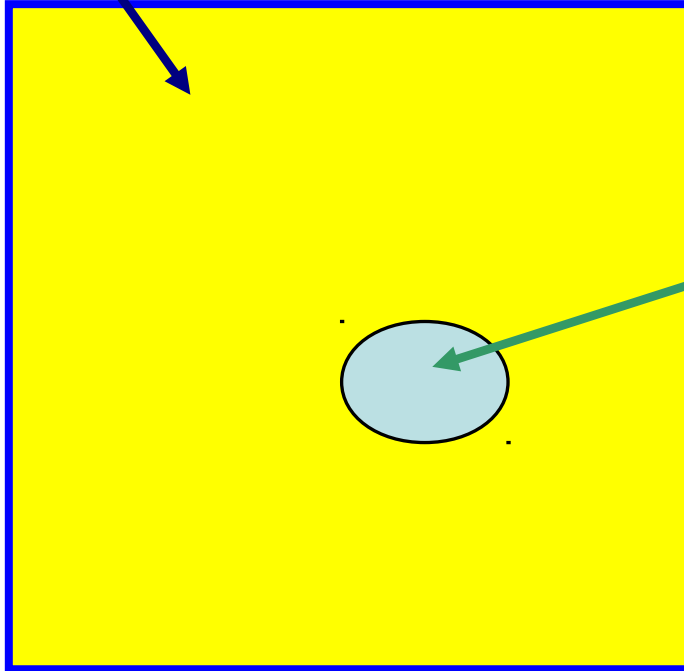
→  $V_1, V_2$

con

$$N_1 \ll N_2$$

**2**

$N_2$  y  $V_2$  fijos



**1**

$$E \leq (E_1 + E_2) \leq E + 2\Delta$$

$$N_1 + N_2 = N$$

$$V_1 + V_2 = V$$

**Pero, que es esto?**

Esto es el caso que estudiamos al analizar  $S \Rightarrow \exists \overline{E}_1, \overline{E}_2$   
que cuyos volúmenes asociados en  $\Gamma$  "dominan"

Sea  $\overline{E}_1 \gg \overline{E}_2$

Lo que nos interesa es un dado estado de 1 (o sea en  $dp_1 dq_1$  alrededor de  $p_1 q_1$ ), y por lo tanto **no nos interesa el estado de 2** \*

la probabilidad de dicho estado es  $\propto dp_1 dq_1 \Gamma_2(E - E_1) \Rightarrow$

$$\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$$

pero el  $E_1$  relevante es  $\overline{E}_1$  y los otros posibles valores son irrelevantes

- Es decir el estado exacto de 2 sino todos lo compatibles con la condición
- macroscópica

$$E_1 \ll E_2$$

$$\begin{aligned} k \log \Gamma_2(E - E_1) &= S_2(E - E_1) \simeq S_2(E) - E_1 \left[ \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} + \dots \\ &= S_2(E) - E_1/T \end{aligned}$$

Donde  $T$  es la temperatura del sistema 2 (el grande)

Entonces es inmediato que

$$\Gamma_2(E - E_1) \simeq \exp\left[\frac{S_2(E)}{k}\right] \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right]$$

por lo tanto

$$\rho(p, q) = e^{-\beta H(p, q)}$$

**Solo de E!**

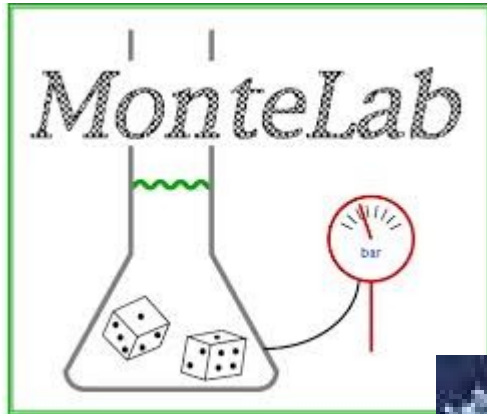
con  $\beta = \frac{1}{kT}$

El volumen ocupado es

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}$$

donde se integra?

Volvemos.....



Si tenemos  $\Gamma$  estados entonces la proba de alguno de ellos es

$$P_s = \frac{1}{\Gamma}$$

Atencion que solo debe satisfacer *NVE* asi que no hay condiciones sobre el momento lineal o el angular!!!!!!

(como es para un sistema en una caja?)

Entonces

$$\langle A \rangle = \sum_s A_s P_s$$

# Algoritmo de Creutz

Como el calculo de todos los estados compatibles con la condicion macroscopica es complicada (sino imposible!) usamos el siguiente metodo :PRL 50(1983)1411

El algoritmo presentado por Creutz es el siguiente :

Vamos a pensar en el modelo de Ising sin campo exterior



a) El sistema bajo estudio es complementado por un subsistema llamado "Demonio"

b) el Demonio tiene una cierta capacidad energetica (segun Creutz solo puede tener energias positivas con un maximo  $E_{max}$ )

Observar que el demonio es "un grado de libertad" o sea que es mucho mas chico que el sistema de interes

c) El demonio visita a los integrantes del sistema, cambiando el estado de esta "particula" cambia la energia del sistema

Tenemos  $E_s$  y  $E_d$  (energias del sistema y el demonio)

el demonio tiene suficiente  
energía

si  $\Delta E_s > 0$  y  $E_d - \Delta E_s \geq 0$ , se acepta  
si  $\Delta E_s \leq 0$ , se acepta

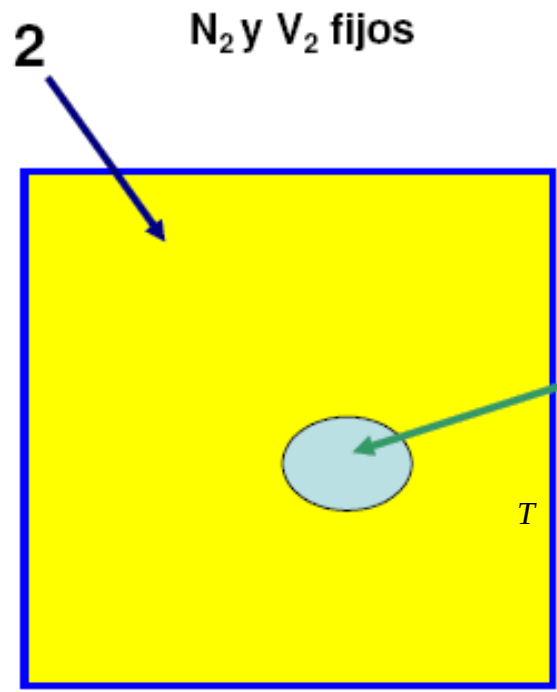
.  
d) si no hay cambio de energía se acepta

si  $\Delta E_s = 0$ , se acepta

.  
Observar que entonces la energía se conserva estrictamente para

$$E = E_s + E_d$$

de este modo tenemos :



$$N_1 \ll N_2$$

$$V_1 \ll V_2$$

$$E \leq (E_1 + E_2) \leq E + 2$$

$$N_1 + N_2 = N$$

$$V_1 + V_2 = V$$

Donde el sistema 1 es ahora el Demonio y el sistema 2 es el de interes!

Entonces :

para un Demonio “muy pequeño” en comparación con el sistema de interés la energía será “casi” constante

pero si se cumple con

$$E_f \leq E_S \leq E_f + \Delta E$$

$$\Delta E \ll E$$

De este modo si nos fijamos en el demonio

$$P(E_d) = \frac{1}{Z} e^{(-E_d/kT)}$$

Sabemos que la energía del demonio es positiva y cumple  $E_d = E - E_s$ .

Si calculamos la energía media del demonio

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E_d \exp(-E_d/kT)}{\sum \exp(-E_d/kT)}$$

# Ising

Sea un termino de Energía H

$$H = -J \sum s_i s_j$$

y como sabemos que los spin flips del Ising son  $0, 4J, 8J, \dots$  significa que las energias que adopta el demonio pueden ser precisamente  $0, 4J, 8J, 12J, 16J, \dots$

$$E_D \geq 0$$

Entonces si definimos  $x = 4J/(kT)$  el valor medio se escribe como

$$\begin{aligned} \langle E_d/kT \rangle &= \frac{0 + x \exp(-x) + 2x \exp(-2x) + \dots}{1 + \exp(-x) + \exp(-2x) + \dots} \\ &= \frac{-x \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} (\exp(-x))^n}{\sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-x))^n} = \frac{x \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-x))^n}{\sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-x))^n} \end{aligned}$$

pero  $\sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-x))^n = \sum_{n=0}^{\infty} (y)^n = -\frac{1}{\exp(-x)-1}$

$$\sum_{n=0}^{\infty} y^n = \begin{cases} \frac{y^{\infty}-1}{y-1} & \text{si } y \neq 1 \\ \infty & \text{si } y = 1 \end{cases}$$

y la derivada es 

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ -\frac{1}{\exp(-x)-1} \right] = -\frac{e^{-x}}{(e^{-x}-1)^2}$$

$$x = \frac{4J}{kT}$$

luego el cociente es

$$\frac{-x \exp(-x)}{(\exp(-x) - 1)^2} \frac{(\exp(-x) - 1)}{1} = \frac{-x \exp(-x)}{(\exp(-x) - 1)} = \frac{x}{\exp(x) - 1}$$

de donde

$$E_d/kT = \frac{4J/kT}{\exp(4J/kT) - 1} \Rightarrow kT/J = \frac{4}{\ln(1 + 4J/E_d)}$$



# Algoritmo de Ray

Definiendo  $\Sigma$  como

$$\Sigma(E, V, N) = \int \Theta(E - H) d^{3N}q d^{3N}p / C_N$$

$C$

De donde

$$S(E, V, N) = k \ln \Sigma$$

Sea entonces un hamiltoniano  $H = \sum p_i^2/2m + \sum_{i<j} v_{ij} = K + U$ , se pueden hacer las integrales en  $p$  usando las formulas para la esfera de radio  $[2m(E - U)]^{1/2}$  para una esfera de  $3N$  dimensiones (ver Huang o Munster)

$$\sum (E, V, N) = \frac{\int (E - U)^{3N/2} \theta(E - U) d^{3N}}{[C_0 \Gamma(3N/2 + 1)]}$$

tambien podemos usar  $\omega = \partial \Sigma / \partial E$

[ojo es la funcion  $\Gamma$ ]

$$\omega = \int (E - U)^{3N/2-1} \Theta(E - U) d^{3N} q / [C_0 \Gamma(3N/2)]$$

•  
con  $C_0 = C_N / (2\pi m)^{3N/2}$  y  $\Gamma$  es aquí la función gamma

•  
Los promedios se calculan del siguiente modo

$$\langle A \rangle = \int A(E - U)^{3N/2 - 1} \Theta(E - U) d^{3N}q / [\omega C_0 \Gamma(3N/2)] .$$

O también

$$\langle A \rangle = \int A(E - U)^{3N/2} \Theta(E - U) d^{3N}q / [C_0 \Gamma(3N/2 + 1)] / \Sigma$$

recordando que para Metropolis monte carlo teniamos

$$P_C(q \rightarrow q') = \min(1, (\exp[-U(q')/k_B T] / \{\exp[-U(q)/k_B T]\})) .$$

Hacemos ahora :

El peso de tener una configuracion dada con  $q$  y que tienen asociado una energia potencial  $U(q)$

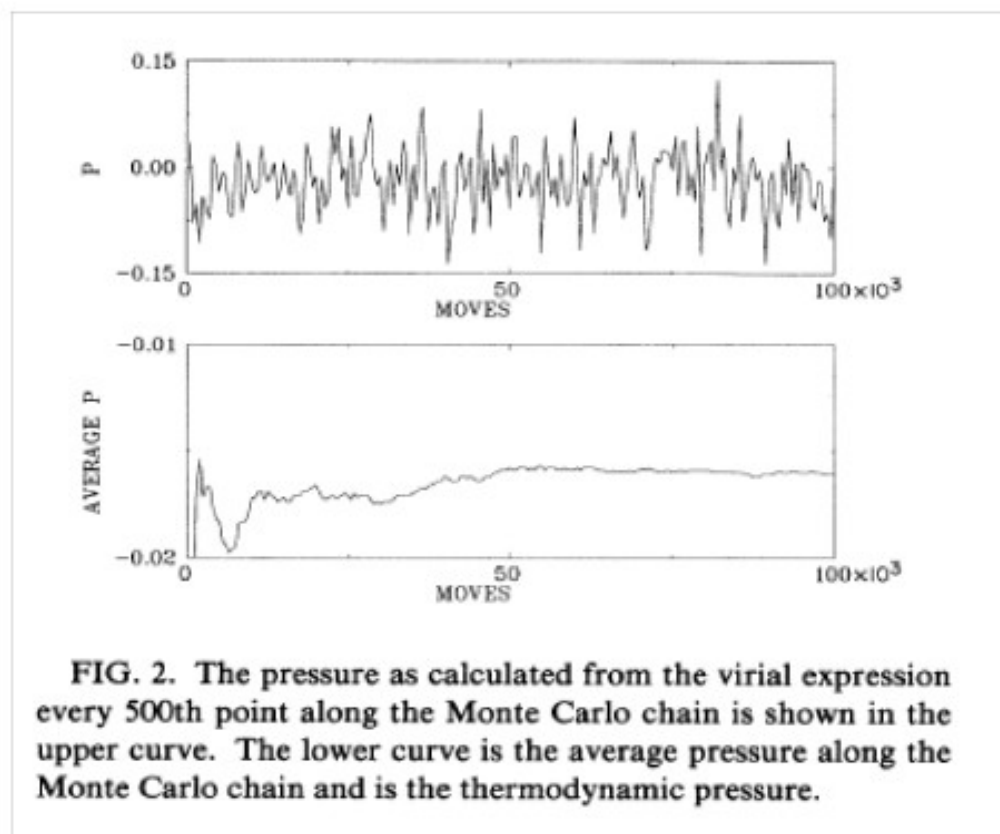
$$W_E(q) = C[E - U(q)]^{(3N/2 - 1)} \Theta[E - U(q)] ,$$

Propone entonces

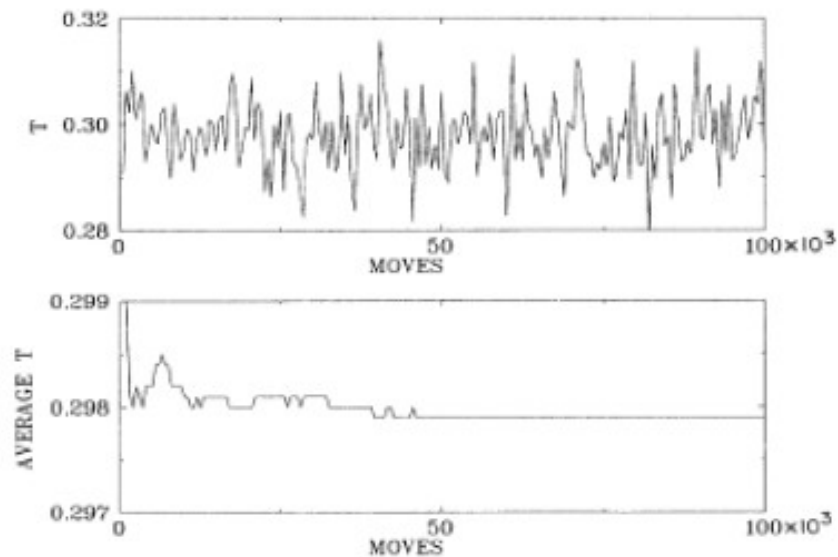
$$P_E(q \rightarrow q') = \min[1, W_E(q')/W_E(q)]$$

Es decir, aprovechamos que podemos pasar de una caminata en  $\Gamma$  a una Caminata en  $\Sigma$

## Algunos resultados



**FIG. 2.** The pressure as calculated from the virial expression every 500th point along the Monte Carlo chain is shown in the upper curve. The lower curve is the average pressure along the Monte Carlo chain and is the thermodynamic pressure.



**FIG. 1.** The temperature every 500th move along the Monte Carlo chain is shown in the upper curve. The lower curve is the average temperature along the Monte Carlo chain and is the thermodynamic temperature. One move corresponds to an attempt to move all the particles.

OJO CON LAS CONSTANTES Y CON  $\Gamma$ ,  $\Sigma$  y  $\omega$

$$[\ln \Sigma - \ln \omega]/N \underset{\lim N \rightarrow \infty}{\sim} O(N^{-1} \ln N)$$