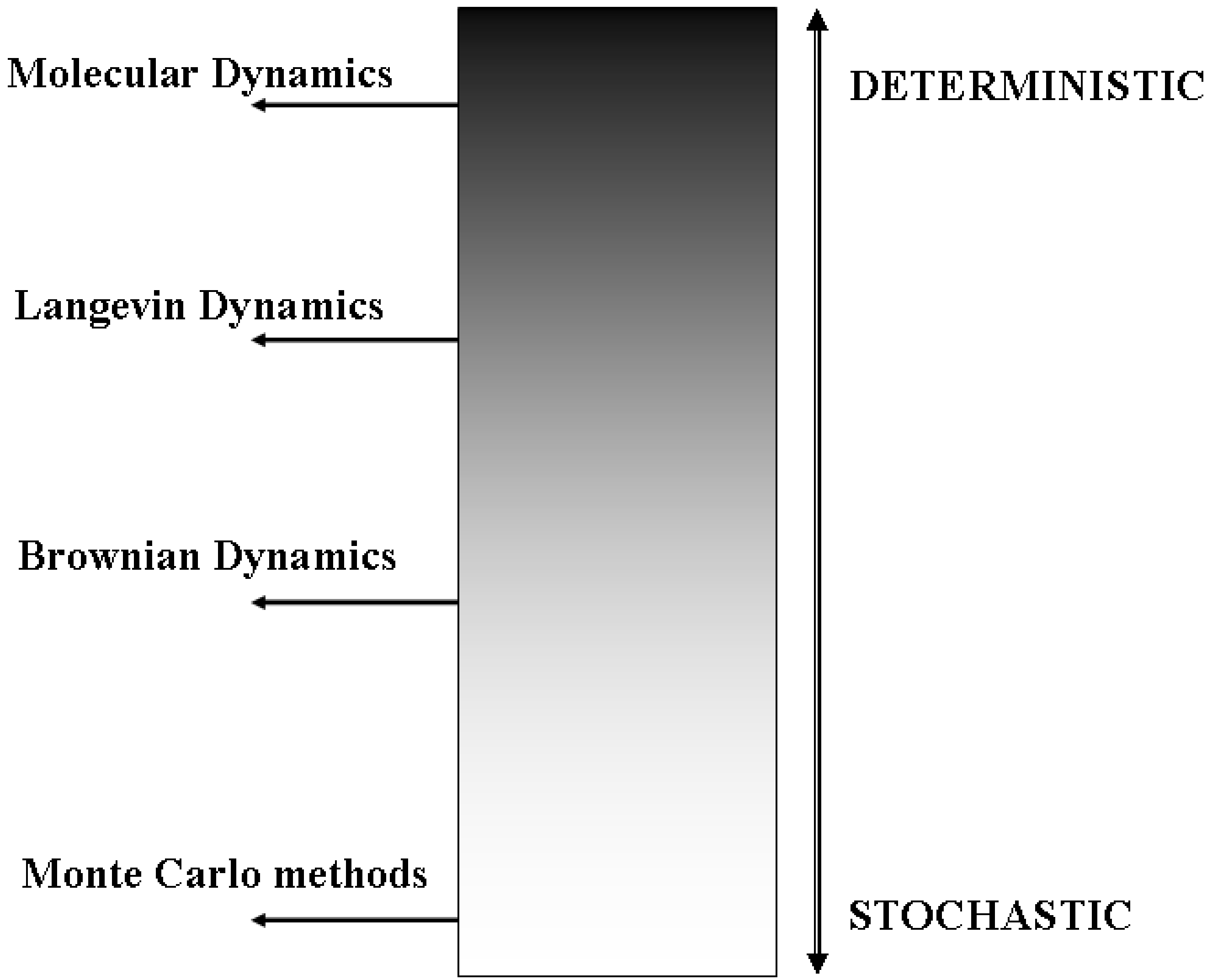
Dinámica Estocástica


Molecular Dynamics
Langevin Dynamics
Brownian Dynamics
Monte Carlo methods
DETERMINISTIC
STOCHASTIC

Ecuación de Langevin

dinámica newtoniana $$m\dot{v} = F_{\text{total}}(t)$$

Una partícula browniana experimenta una fricción con el medio $$m\dot{v} = -\gamma v$$

↑ coeficiente de fricción

Solución de ésta ED 1° orden: $$v(t) = v(0)e^{-\frac{\gamma t}{m}}$$ $$t \to \infty, \quad v(t) \approx 0$$

NO es posible, debido al teorema de equipartición $$\left\langle v(t)^2 \right\rangle = \frac{kT}{m}$$

Por lo tanto Langevin introduce una nueva componente puramente estocástica a la fuerza

$$\boxed{m\dot{v} = -\gamma v + \sigma\varsigma(t)}$$

Ecuación de Langevin

$\varsigma(t)$ Variable aleatoria Gaussiana

σ noise amplitude

Ecuación de Langevin

La ec. de Langevin es una EDL de 1° orden:

$$m\dot{v} = -\gamma v + \sigma\varsigma(t)$$

Su forma gral. es:

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{m}\gamma v(t) = \frac{1}{m}\sigma\varsigma(t)$$

Puede resolverse después de multiplicar por un factor de integración $e^{\frac{\gamma t}{m}}$

$$\frac{d}{dt} e^{\frac{\gamma t}{m}} v(t) = \frac{1}{m}\sigma\,\varsigma(t) e^{\frac{\gamma t}{m}}$$

Integrando desde t_0=0 hasta t:

$$v(t) = e^{\left(-\frac{\gamma t}{m}\right)} v(0) + \int_0^t dt' \left[\frac{1}{m}\sigma\varsigma(t') e^{\frac{\gamma(t'-t)}{m}}\right]$$

1° termino: Decaimiento exponencial de v debido a la fricción

2° término: Aceleramiento debido a la componente estocástica.

Ecuación de Langevin

Velocidad cuadrática media:

$$\left\langle v(t)^2 \right\rangle = e^{\left(-2\frac{\gamma t}{m}\right)} v(0)^2 + \frac{\sigma^2}{2m\gamma}\left(1 - e^{-2\frac{\gamma t}{m}}\right)$$

A tiempos largos las exponenciales →0.

$$\boxed{\left\langle v(t)^2 \right\rangle = \frac{\sigma^2}{2m\gamma}}$$

Combinando el resultado de Langevin: $\left\langle v(t)^2 \right\rangle = \dfrac{\sigma^2}{2m\gamma}$

Con el teorema de equipartición: $\left\langle v(t)^2 \right\rangle = \dfrac{kT}{m}$

Obtenemos el teorema de *fluctuación-disipación*: $\boxed{\gamma = \dfrac{\sigma^2}{2kT}}$

Implementación de la ecuación de Langevin

Dinámica de Langevin

Encontrar un algoritmo de integración para resolver la ec. Langevin:

$$m\dot{\boldsymbol{v}}_i(t) = \boldsymbol{F}_i(t) = \sum_{j \neq i} \boldsymbol{F}_{ij}^C(t) - \gamma\, \boldsymbol{v}_i(t) + \sigma\, \boldsymbol{\varsigma}_i(t)$$

Asumimos:

Si integramos en intervalos de tiempo Δt

F^c_{ij} debe permanecer constante

Algoritmo de Ermak.

$$\boxed{\boldsymbol{r}(t+\delta t) = \boldsymbol{r}(t) + c_1 \delta t\, \boldsymbol{v}(t) + c_2 \delta t^2 \boldsymbol{a}(t) + \delta \boldsymbol{r}^G}$$

$$\boxed{\boldsymbol{v}(t+\delta t) = c_0\, \boldsymbol{v}(t) + c_1 \delta t\, \boldsymbol{a}(t) + \delta \boldsymbol{v}^G}$$

$$c_0 = e^{-\gamma\, \delta t}$$

$$c_1 = (\gamma\, \delta t)^{-1}(1 - c_0)$$

$$c_2 = (\gamma\, \delta t)^{-1}(1 - c_1)$$

Implementación de la ecuación de Langevin

Detalles técnicos

$\delta r^G, \delta v^G$ Los elegimos de tal forma que tengan valor medio = 0, y varianza dada por:

$$\left\langle (\delta r_{i\alpha}^G)^2 \right\rangle = \delta t^2 \frac{kT}{m} (\gamma \delta t)^{-1} (2 - (\gamma \delta t)^{-1} (3 - 4e^{-\gamma \delta t} + e^{-2\gamma \delta t}))$$

$$\left\langle (\delta v_{i\alpha}^G)^2 \right\rangle = \frac{kT}{m} (1 - e^{-2\gamma \delta t})$$

y coeficiente de correlación c_{rv}:

$$c_{rv} = \left\langle \delta r_{i\alpha}^G \delta v_{i\alpha}^G \right\rangle = \delta t \frac{kT}{m} (\gamma \delta t)^{-1} (1 - e^{-\gamma \delta t})^2$$

Implementación de la ecuación de Langevin

Detalles técnicos

$$\boldsymbol{F}_{ij}^{C}$$

- fuerza conservativa sobre la partícula *i* generada por la particula *j*.

Como la obtenemos ?

(interacción efectiva: potenciales semiempiricos, FF)

$$\gamma$$

- coeficiente de fricción.

Como lo obtenemos ?

Utilizamos la ley de Stock: $\longrightarrow$ $\boldsymbol{F}_{\mathrm{D}} = -\gamma\boldsymbol{v} = -6\pi\eta a\boldsymbol{v}$

Relación de Einstein: $\longrightarrow$ $D = \dfrac{kT}{m\gamma}$

Dinámica Browniana

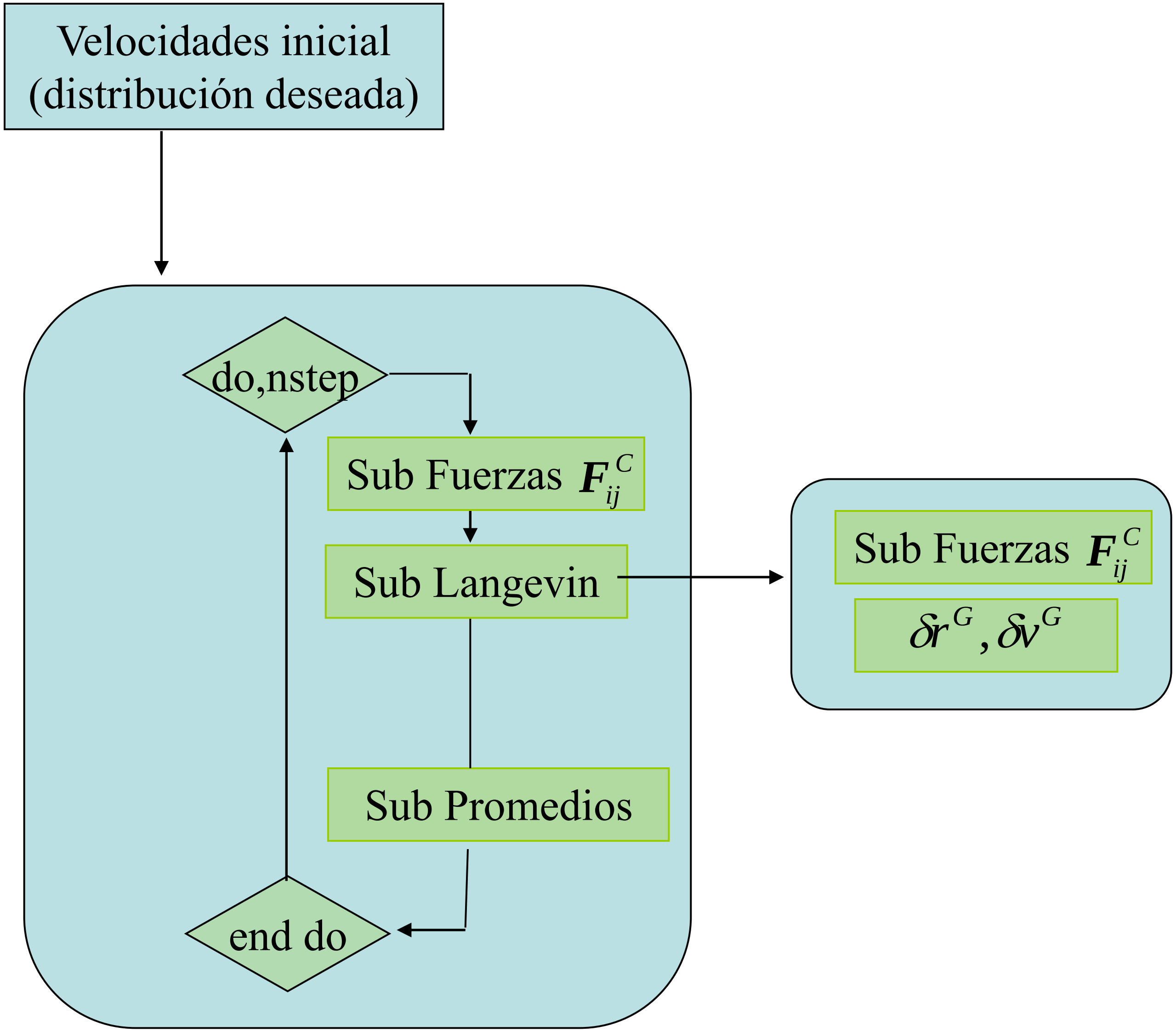
$$m\boldsymbol{v}_i(t) = \boldsymbol{F}_i(t) = \sum_{j \neq i} \boldsymbol{F}_{ij}^{C}(t) - \gamma\, \boldsymbol{v}_i(t) + \sigma\, \varsigma_i(t)$$ Ec. de Langevin

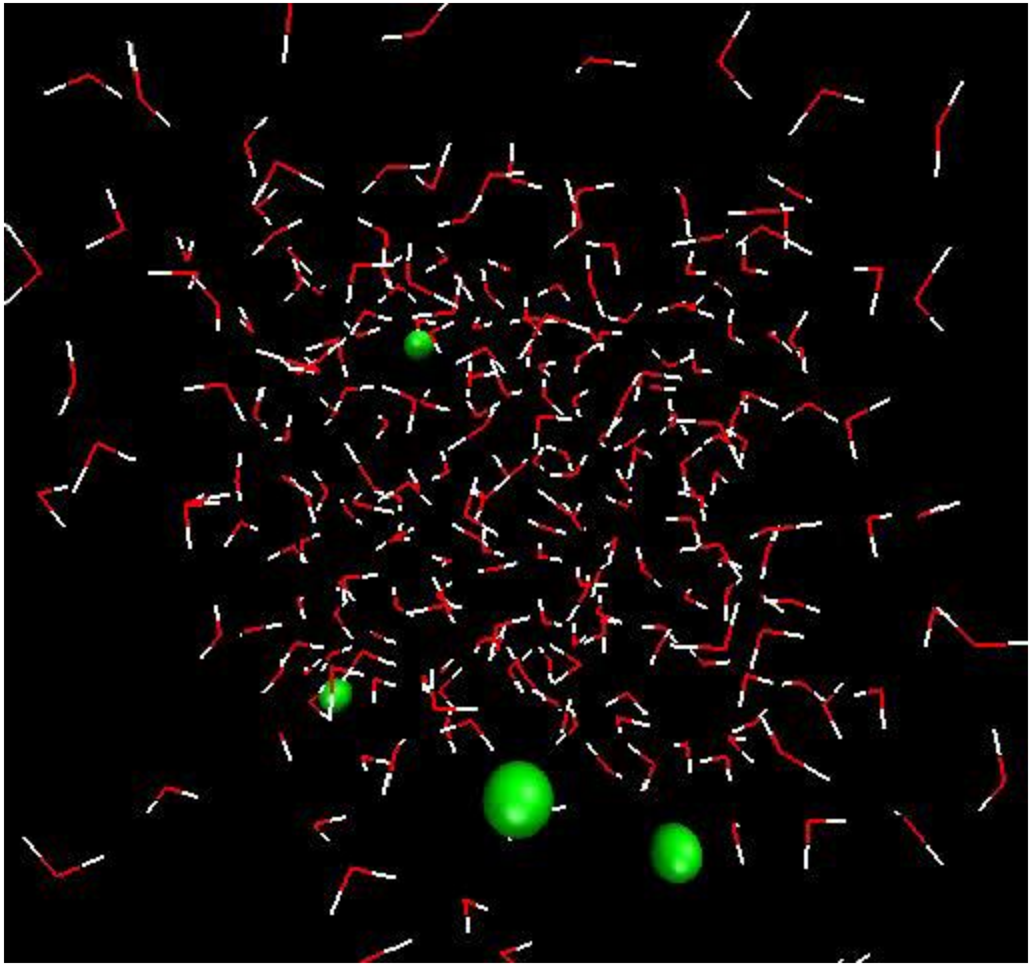
si $m\boldsymbol{v}_i(t) = 0$

$$0 = \sum_{j \neq i} \boldsymbol{F}_{ij}^{C}(t) - \gamma\, \boldsymbol{v}_i(t) + \sigma\, \varsigma_i(t)$$ Dinámica Browniana

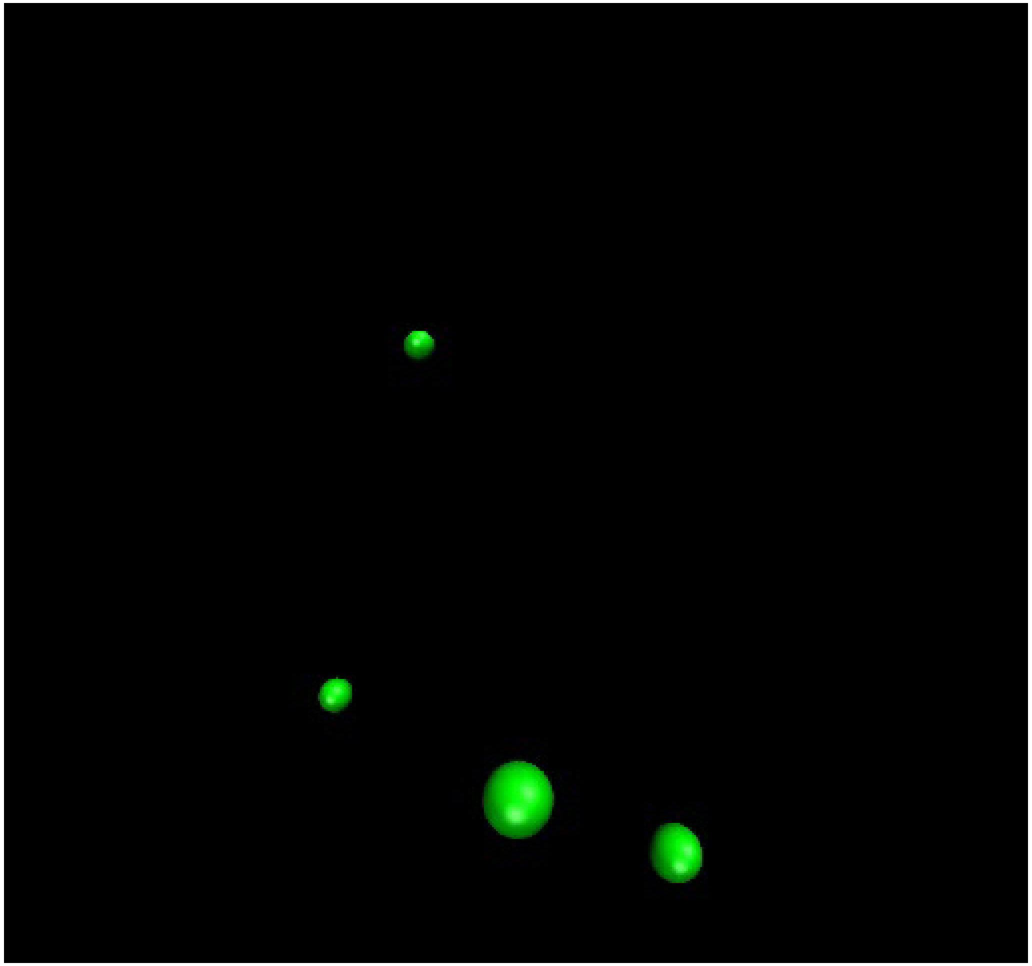
Se pueden usar un Δt mas grande !

Implementación en un programa:





Esferas verdes : átomos con m=150u.m.a y q=0
Modelo de agua (SPC), densidad=1

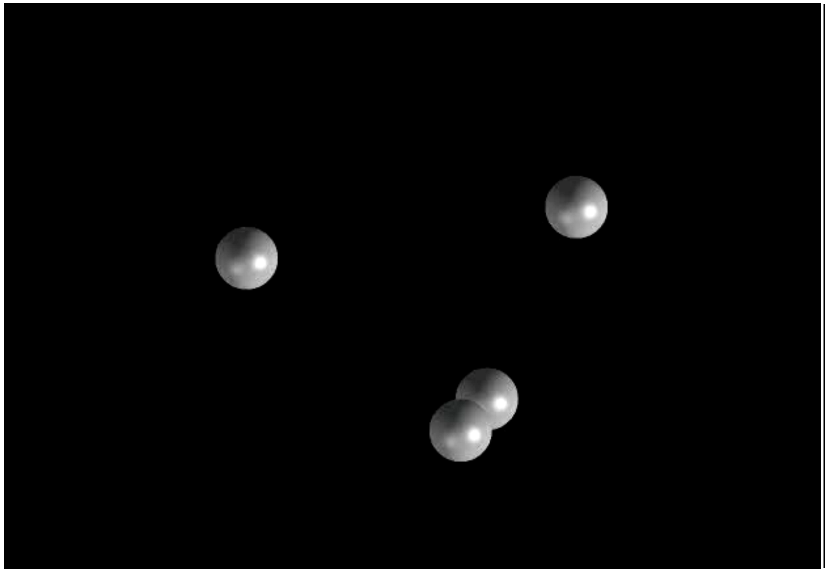


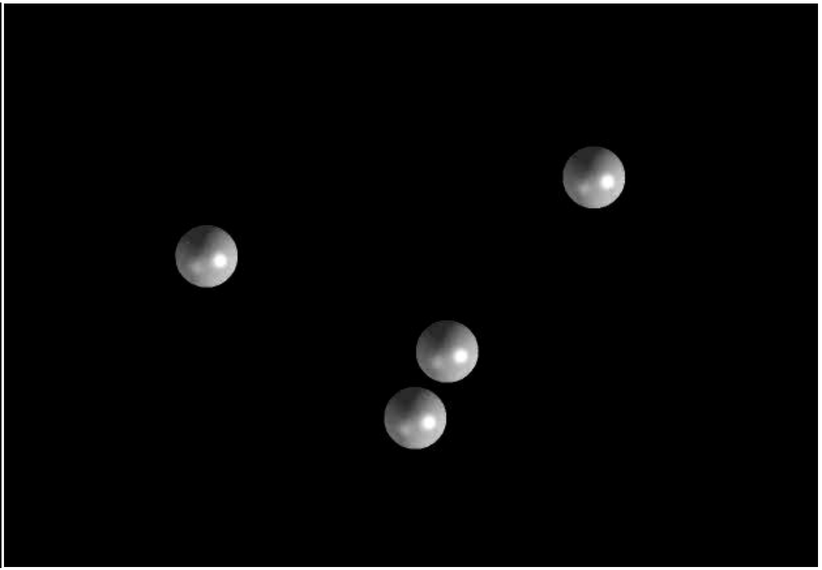
Eliminamos el solvente

Algunos ejemplos:

Dinámica Browniana de un sistema de partículas no-interactuantes

$$\boldsymbol{F}_{ij}^{C} = 0$$



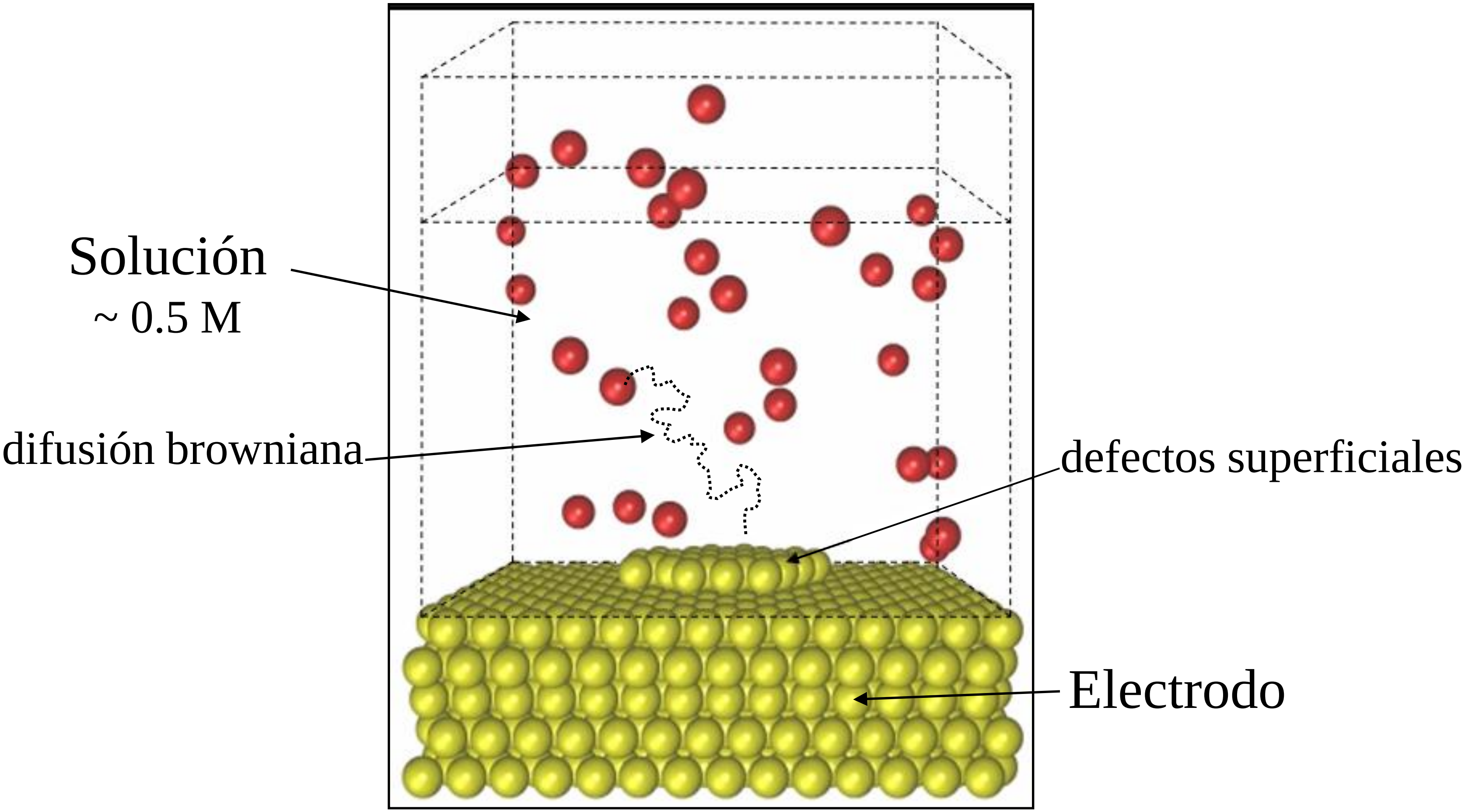


γ = 20 ps^{-1}

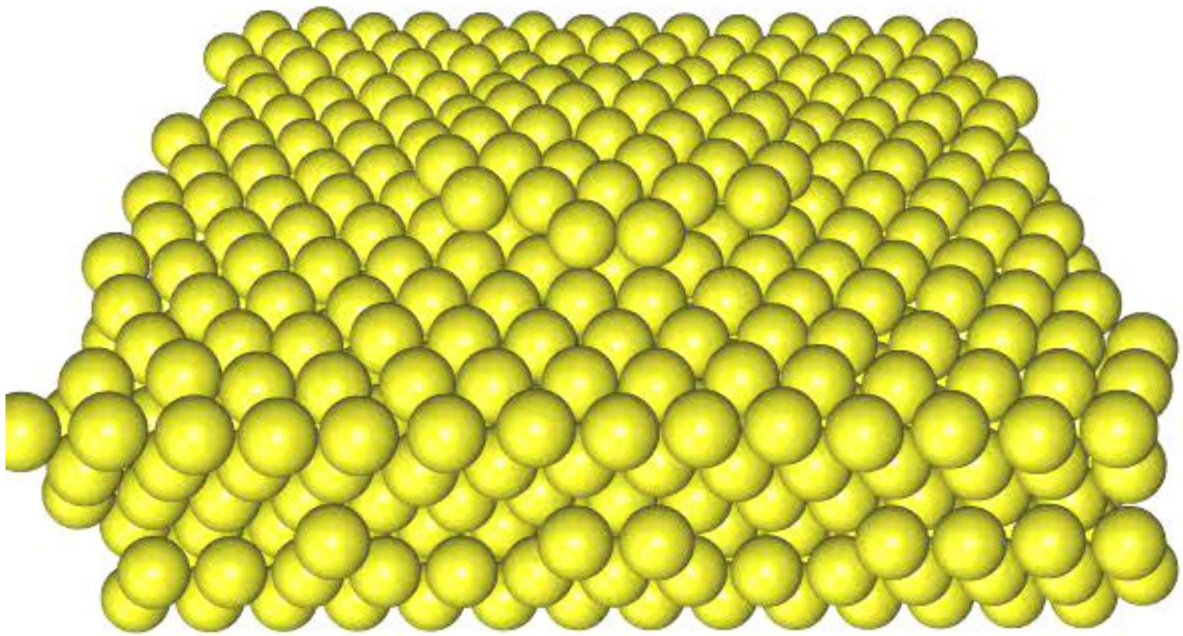
γ = 60 ps^{-1}

Algunas aplicaciones en simulaciones de nanoestructuración:

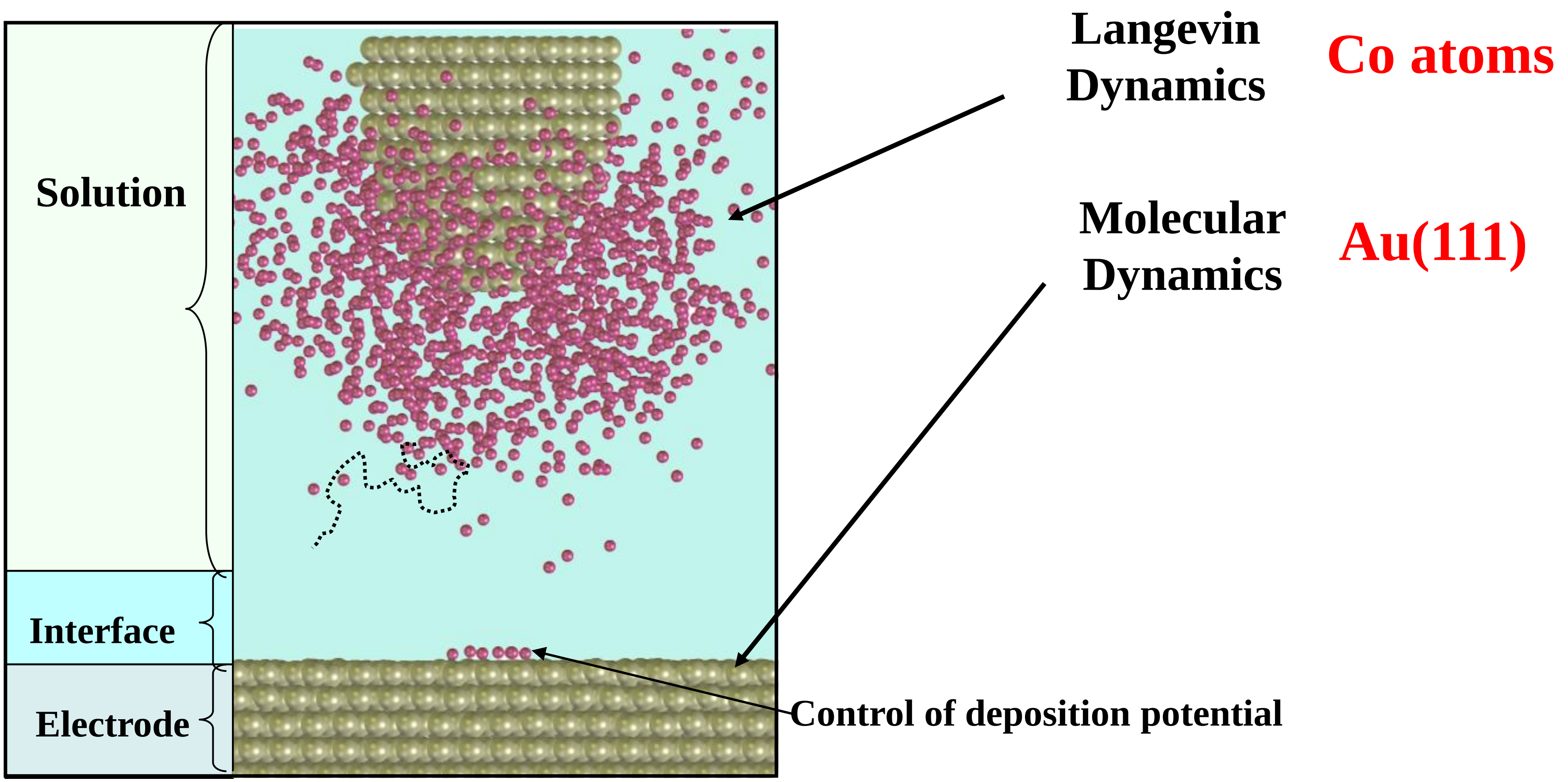
Modelo BD/MD hibrido *



*W. Schmickler, K. Potting and M. Mariscal, ***Chem. Phys.*** *320 (2006) 149*



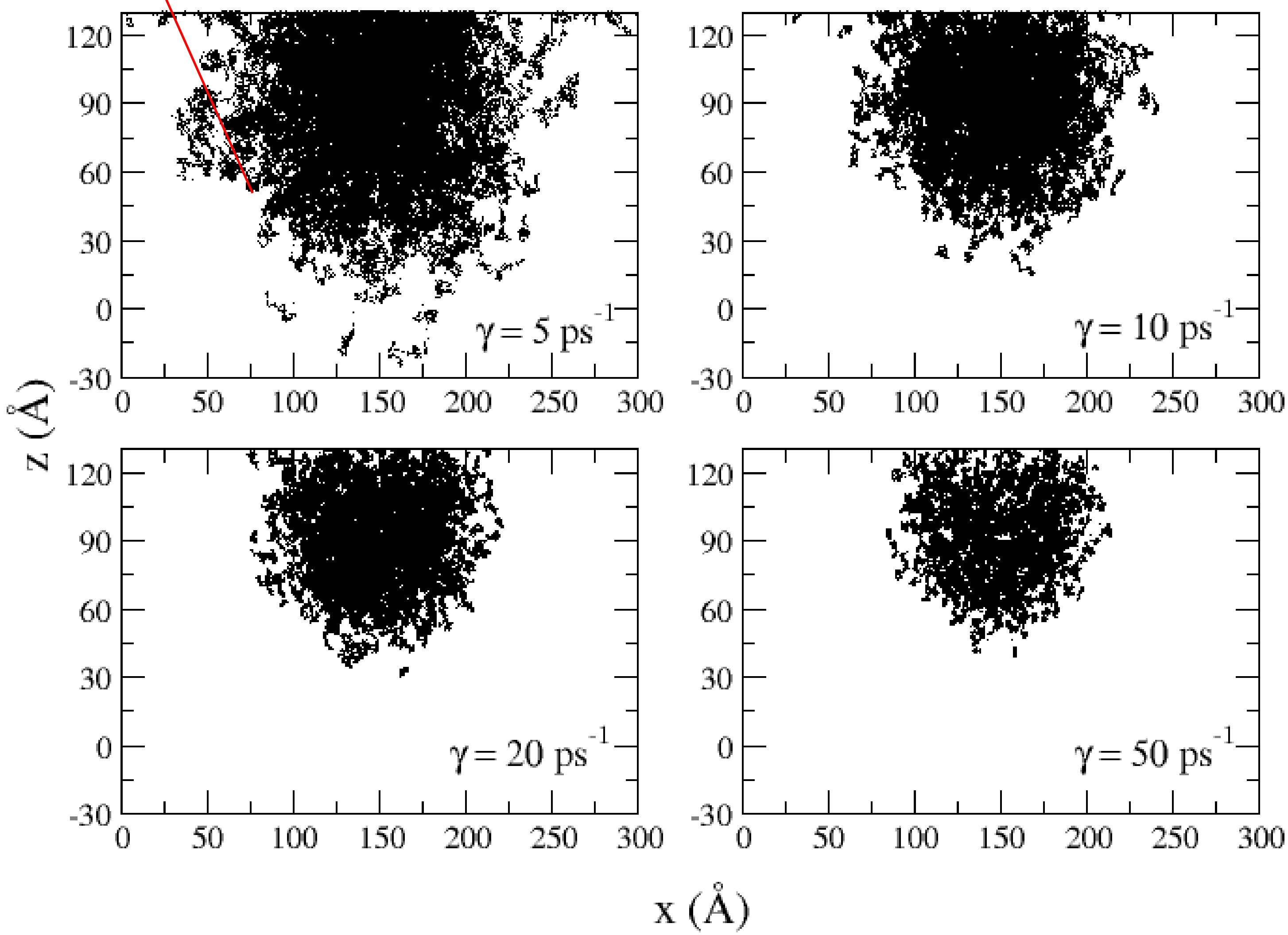
Nanoestructuración inducida por supersaturación



M. Mariscal, E. Leiva and S. Dassie, ***J. Electroanal. Chem.* (2007**

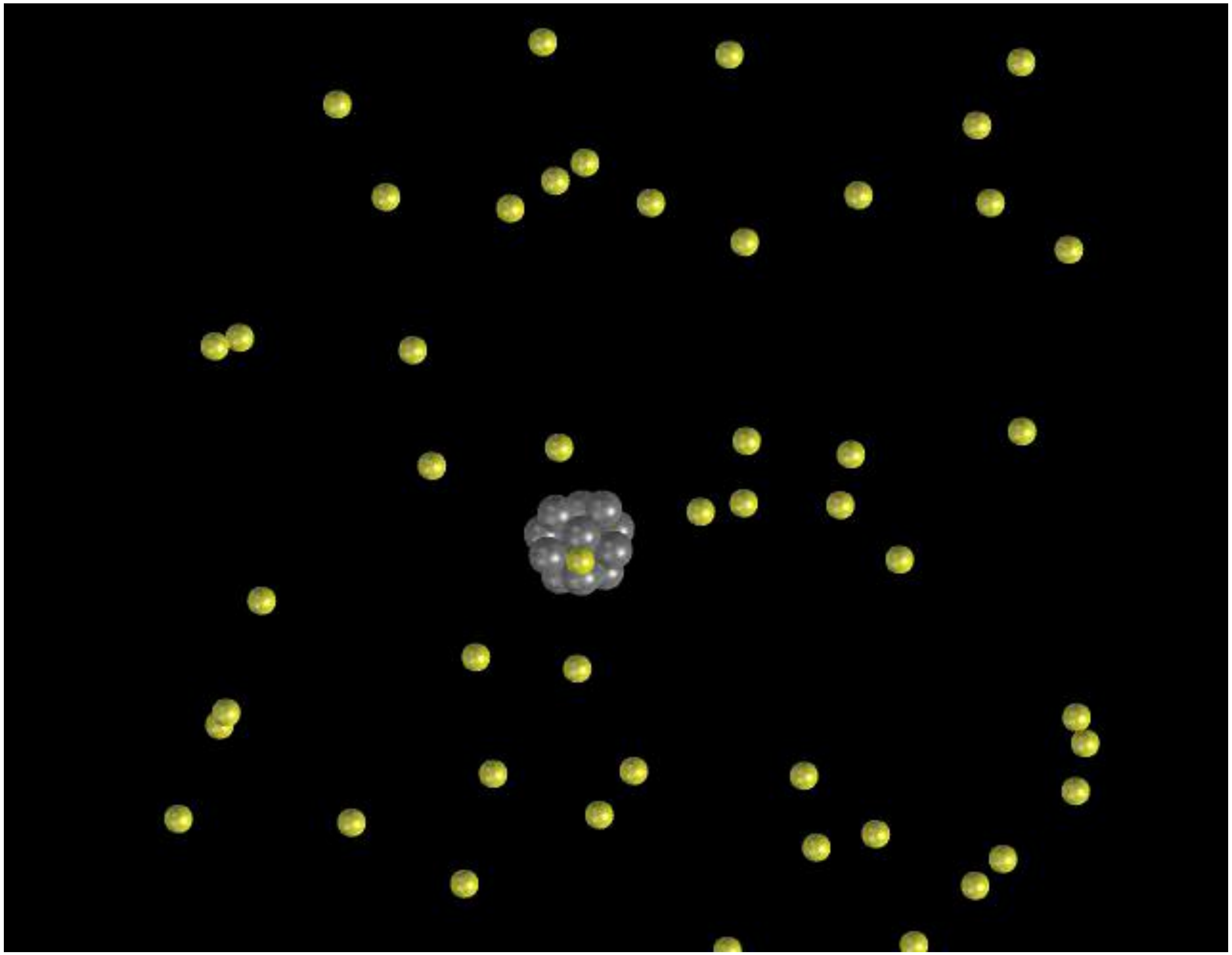
Effect of friction coefficient

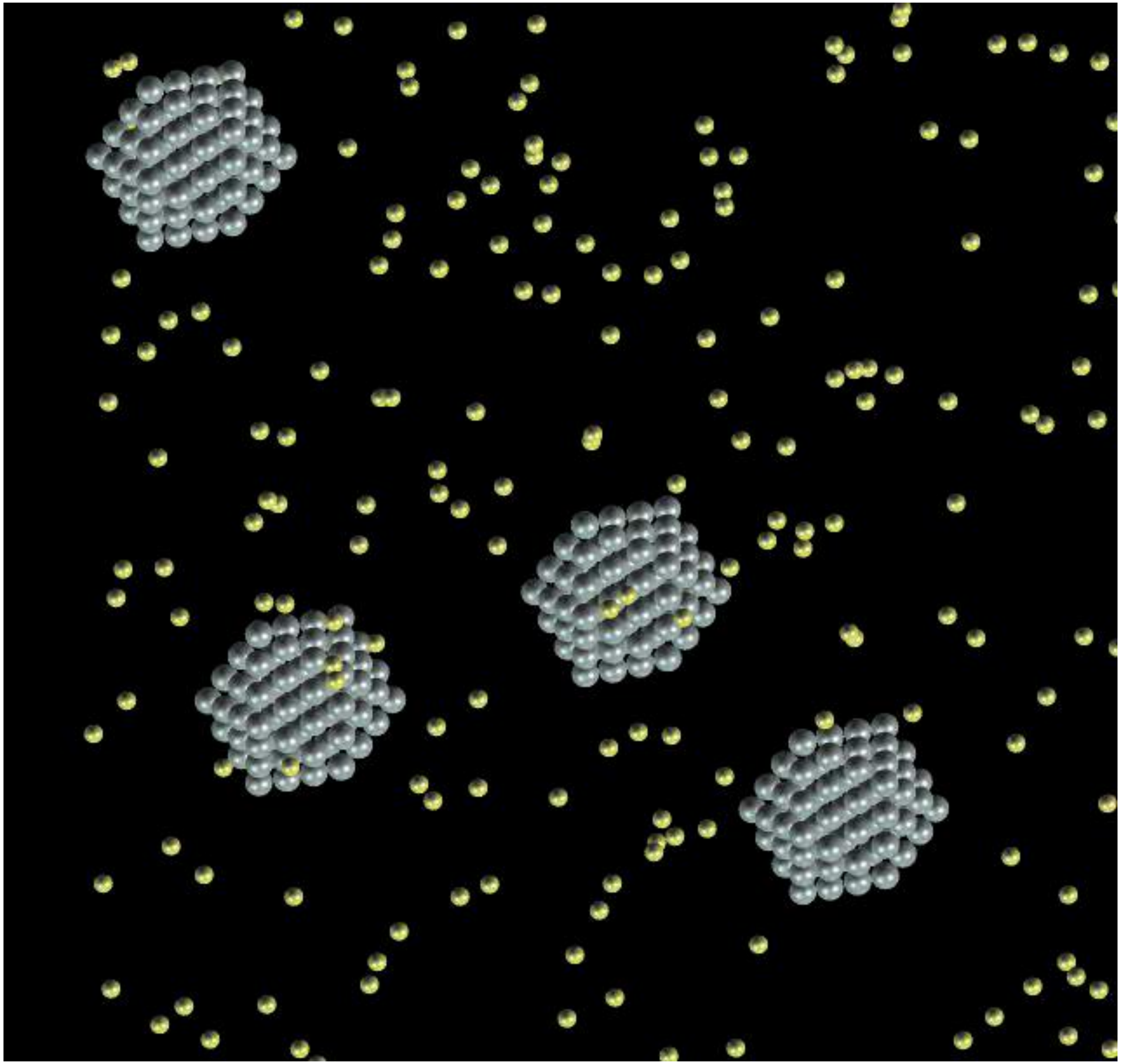
Brownian motion



Langevin Dynamics

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma\vec{v} + \vec{F}_r$$

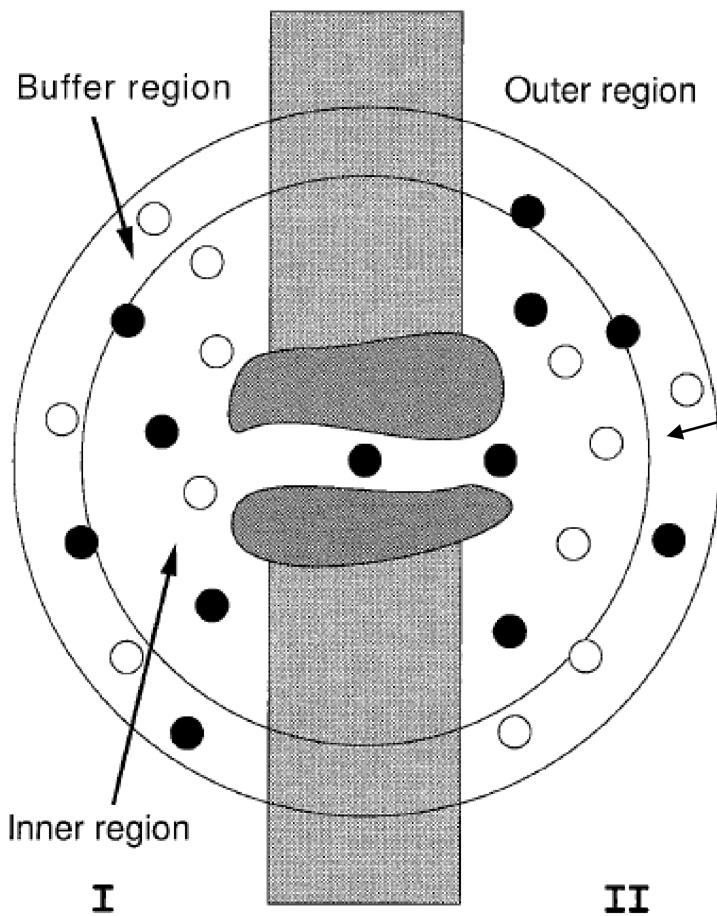




Algunas aplicaciones en biología:

Modelo MCGC/BD hibrido *

Canal iónico



Wonpil Im, Stefan Seefeld, and Benoît Roux
Biophysical Journal Volume 79 August 2000 788–801

Simulación de un canal de Potasio. (26 K^+ y 26 Cl^-)