



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ECUACIONES DETERMINISTAS PARA DINÁMICA MOLECULAR: UNA  
PERSPECTIVA GEOMÉTRICA**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. DIEGO ANDRÉS TAPIAS GALINDO

TUTOR: DR. DAVID P. SANDERS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO, JULIO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Agradecimientos

Estoy en profunda deuda con la Universidad Nacional Autónoma de México y con todos aquellos estudiantes, profesores y administrativos que a lo largo del tiempo han defendido su carácter gratuito. Gracias a sus esfuerzos pude venir a este maravilloso país a formarme profesionalmente.

Agradezco tanto el soporte del CONACyT, materializado a través de la Beca Nacional y la Beca Mixta otorgada (CVU N. 442828, N. Becario 270203) como el apoyo del Posgrado de Ciencias Químicas, en particular de su secretaria técnica Josefina Tenopala. No hubiera podido presentar parte de este trabajo en la prestigiosa conferencia *StatPhys26* de no ser por el respaldo económico y burocrático que recibí.

A la Facultad de Ciencias le agradezco el darme un extraordinario ambiente de trabajo. Y a mi asesor, el Dr. David P. Sanders, le agradezco profundamente por introducirme en el fascinante mundo de las simulaciones y el cómputo científico, su paciencia y genialidad fueron la mejor combinación para acompañar este tortuoso camino.

También agradezco a los sinodales de este trabajo: al Dr. Renato Lemus por sus maravillosas y estimulantes clases; al Dr. José Alejandro por sus buenos comentarios y el interés que mostró por nuestros resultados; al Dr. Arturo Olvera por sus acertadas observaciones en cuanto a sistemas dinámicos; a la Dra. Jacqueline Quintana por su incondicional apoyo, y al Dr. Rubén Santamaría por su orientación en el área de dinámica molecular. Además agradezco al Dr. Milton Medeiros, quien como parte de mi comité tutor apoyó mi proceso.

Al Dr. Alessandro Bravetti le debo no solo el desarrollo de la base teórica de este trabajo sino su fantástica amistad y la motivación que me dio al creer en mí en todo momento. A la Dra. Marisol Bermúdez le agradezco su apoyo, paciencia y compañía durante los buenos y malos momentos que vivimos en este proceso. A mi hermano, el Dr. Edison Montoya, a quien aprecio profundamente, le agradezco sus miles de consejos y el soporte que ha sido en este camino. Al Dr. Iván Darío Rojas, de quien siempre he recibido una mano cuando lo he requerido, le debo una valiosa amistad. A mi amigo, el futuro Doctor Diego Zuluaga, le agradezco las buenas discusiones y tomatas que tuvimos en el tiempo que coincidió nuestra vida en México.

A aquellos amigos que hice en el ambiente investigativo les extiendo mi agradecimiento. En especial al Dr. Alejandro García Chung por quien tengo una enorme admiración, y al Profesor Eduardo Altmann, con quien compartí unos maravillosos seis meses durante mi estancia de investigación en Australia.

A mis amigos del fútbol sabatino les agradezco los cientos de partidos, alegrías y tristezas que compartimos en la cancha. Fueron la dosis de energía perfecta para mantener regulado el reservorio emocional. ¡Larga vida al fútbol latinoamericano!

Para mi pequeña familia formada por mi madre y mis dos hermanas no existen palabras de agradecimiento. Su total entrega y el cariño que me han dado desde que abandoné el nido es lo que me ha permitido hacer una vida fuera de casa.

Finalmente, agradezco a la encantadora Lilian Contreras por suavizar la parte final de este largo trayecto, su compañía e incondicionalidad fueron necesarias para llegar a la meta.

# Resumen

En este trabajo se introduce un método para generar ecuaciones de movimiento deterministas que permiten muestrear una densidad de probabilidad en un espacio multidimensional. Este método es denominado *Contact Density Dynamics*, considerando su base, que es la geometría de contacto. Además, se demuestra que reescribiendo las ecuaciones dinámicas se recupera un método ya conocido en la literatura como *Density Dynamics* [FN02, FM15].

Este método lo aplicamos al estudio de sistemas hamiltonianos en el ensemble canónico. Las ecuaciones dinámicas resultantes son las ecuaciones de Hamilton modificadas; su modificación depende funcionalmente de una distribución univariada asociada al efecto de un “termostato” dinámico. La elección de dicha distribución permite recuperar ecuaciones tradicionales de dinámica molecular, tales como las de Nosé–Hoover [Hoo85].

Además de derivar las ecuaciones dinámicas, en este trabajo desarrollamos un esquema de integración para éstas que preserva la estructura geométrica que subyace a las ecuaciones de movimiento. De esta manera comparamos numéricamente el uso de diferentes distribuciones o termostatos para un sistema modelo como el gas de argón modelado con potencial de Lennard–Jones.

Finalmente, nuestro trabajo lleva a la introducción de un nuevo tipo de termostato para dinámica molecular, que denominamos *termostato logístico*. Este termostato acoplado a sistemas hamiltonianos unidimensionales resulta ergódico en cierto régimen de parámetros. En la sección final del manuscrito se presenta la evidencia numérica de este resultado que fue premiado con el reconocimiento Ian Snook 2016 [HH17].

La parte principal de este trabajo se encuentra publicado en cuatro artículos listados a continuación:

- **Ergodicity of one-dimensional systems coupled to the logistic thermostat**, Tapias, Diego, Bravetti, Alessandro and Sanders, David P.. *Computational Methods in Science and Technology*, January 2017, Volume 23, Issue 1.
- **Geometric integrator for simulations in the canonical ensemble**, Tapias, Diego, Sanders, David P. and Bravetti, Alessandro. *The Journal of Chemical Physics*, August 2016, Volume 145, Number 8.
- **Thermostat algorithm for generating target ensembles**, Bravetti, Alessandro and Tapias, Diego. *Physical Review E*, February 2016, Volume 93, Issue 2.

- **Liouville’s theorem and the canonical measure for nonconservative systems from contact geometry**, Bravetti, Alessandro and Tapias, Diego. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, May 2015, Volume 48, Number 24.

Además, realicé una estancia en el marco de “Becas Mixtas” del Conacyt. El resultado de la misma es la siguiente publicación:

- **Monte Carlo sampling in diffusive dynamical systems**, Tapias, Diego; Sanders, David P. and Altmann, Eduardo G.. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, May 2018, Volume 28, Issue 5.

Finalmente, durante el tiempo del doctorado publiqué los siguientes artículos que se enmarcan en el área de la mecánica estadística y la física matemática:

- **Thermodynamic cost for classical counterdiabatic driving**, Bravetti, Alessandro and Tapias, Diego. *Physical Review E*, November 2017, Volume 96, Issue 5.
- **Exact Baker–Campbell–Hausdorff formula for the contact Heisenberg algebra**, Bravetti, Alessandro; García-Chung, Ángel, and Tapias, Diego. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, February 2017, Volume 50, Number 10.
- **Contact Hamiltonian Mechanics**, Bravetti, Alessandro; Cruz, Hans and Tapias, Diego. *Annals of Physics*, January 2017, Volume 376, Pages 17-39.

Esta tesis está organizada en cuatro partes: una introducción, una sección de antecedentes, una sección de resultados dividida en dos capítulos y dos apéndices. La introducción describe con palabras la contribución de este trabajo al mundo de métodos de muestreo y en particular a la dinámica molecular. La sección de antecedentes contiene los conceptos esenciales para entender y enmarcar este trabajo; aquí se introducen las nociones de estadística, mecánica, termodinámica y métodos de integración geométricos necesarias para generar un marco de referencia. La sección de resultados está dividida en resultados analíticos y numéricos. La parte de resultados analíticos provee la deducción del sistema de ecuaciones del cual se arguye su validez para realizar simulaciones de dinámica molecular junto con un integrador adecuado. La parte numérica demuestra la utilidad de este sistema para termostatar sistemas en bajas dimensiones y realizar simulaciones moleculares, así como la validez del integrador. Finalmente, en el apéndice A se da una breve introducción a los elementos de geometría diferencial que son transversales a este trabajo, mientras que en el apéndice B se agregan las versiones originales de los artículos principales.

# Abstract

In this work we introduce a method that generates deterministic equations of motion that allow the sampling of an arbitrary probability distribution in a continuous multidimensional space. This method is called *Contact Density Dynamics* due to its underlying basis that is the contact geometry. Moreover, we show that by rewriting the dynamical equations a well known method, the so-called *Density Dynamics*, is obtained [FN02, FM15].

This method is applied for the study Hamiltonian systems in the canonical ensemble. The resulting dynamical equations are the Hamilton equations slightly modified, where the modification depends functionally on a univariate distribution associated with the effect of a dynamical “thermostat”. The choice of such distribution allows to recover traditional equations of molecular dynamics, such as that of Nosé–Hoover [Hoo85].

Apart from the derivation of the dynamical equations, in this work we develop an integration scheme that preserves the geometric structure underlying the equations of motion. In this way we compare numerically the use of different probability distributions (or thermostats) for a model system as the Argon gas described with a Lennard–Jones potential.-

Finally, our work derived in the introduction of a new type of thermostat that can be used in molecular dynamics. This was called the *logistic thermostat*. This thermostat coupled to one-dimensional Hamiltonian systems turns out to be ergodic in some range of the free parameter. In the final part of this manuscript we present the numerical evidence of this result that was awarded with the Ian Snook Prize 2016 [HH17].

The main part of this work was published in the following four papers:

- **Ergodicity of one-dimensional systems coupled to the logistic thermostat**, Tapias, Diego, Bravetti, Alessandro and Sanders, David P.. *Computational Methods in Science and Technology*, January 2017, Volume 23, Issue 1.
- **Geometric integrator for simulations in the canonical ensemble**, Tapias, Diego, Sanders, David P. and Bravetti, Alessandro. *The Journal of Chemical Physics*, August 2016, Volume 145, Number 8.
- **Thermostat algorithm for generating target ensembles**, Bravetti, Alessandro and Tapias, Diego. *Physical Review E*, February 2016, Volume 93, Issue 2.



- **Liouville’s theorem and the canonical measure for nonconservative systems from contact geometry**, Bravetti, Alessandro and Tapias, Diego. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, May 2015, Volume 48, Number 24.

In addition, I did a research stay in the context of the program “Becas Mixtas” of Conacyt. The main product of this stay is the following publication:

- **Monte Carlo sampling in diffusive dynamical systems**, Tapias, Diego; Sanders, David P. and Altmann, Eduardo G.. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, May 2018, Volume 28, Issue 5.

Finally, during the Ph.D. I co-authored the following papers that are contributions to the subjects of statical mechanics and mathematical physics:

- **Thermodynamic cost for classical counterdiabatic driving**, Bravetti, Alessandro and Tapias, Diego. *Physical Review E*, November 2017, Volume 96, Issue 5.
- **Exact Baker–Campbell–Hausdorff formula for the contact Heisenberg algebra**, Bravetti, Alessandro; García-Chung, Ángel, and Tapias, Diego. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, February 2017, Volume 50, Number 10.
- **Contact Hamiltonian Mechanics**, Bravetti, Alessandro; Cruz, Hans and Tapias, Diego. *Annals of Physics*, January 2017, Volume 376, Pages 17-39.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>7</b>
2.1. Probabilidad . . . . .	7
2.2. Sistemas dinámicos, mecánica hamiltoniana e integración geométrica . . . . .	12
2.3. Mecánica estadística de equilibrio: dinámica y distribuciones en el espacio fase	24
2.4. Dinámica molecular y fluido de Lennard-Jones . . . . .	30
<b>3. Resultados analíticos</b>	<b>39</b>
3.1. Estructura de contacto . . . . .	39
3.1.1. Teorema de Liouville en sistemas de contacto . . . . .	42
3.2. Realización determinista de ensembles vía geometría de contacto . . . . .	43
3.2.1. Ensemble canónico . . . . .	44
3.3. Density Dynamics y espacio fase extendido para dinámica molecular . . . . .	45
3.3.1. Espacio fase extendido para DD . . . . .	47
3.3.2. Ensemble canónico en el espacio fase extendido . . . . .	49
3.3.3. Función invariante . . . . .	50
3.3.4. Medida invariante . . . . .	50
3.4. Integrador geométrico para el ensemble canónico . . . . .	51
<b>4. Resultados numéricos</b>	<b>57</b>
4.1. Oscilador armónico unidimensional vía CDD . . . . .	57
4.2. Oscilador armónico unidimensional vía DD . . . . .	60
4.3. Sobre el termostato logístico y el problema de termalización de osciladores unidimensionales . . . . .	64
4.4. Sistema de Lennard-Jones en el ensemble canónico . . . . .	70

<b>5. Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>75</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>79</b>
<b>A. Geometría Diferencial</b>	<b>87</b>
A.0.1. Conceptos esenciales . . . . .	87
A.0.2. Estructura de contacto . . . . .	91
<b>B. Artículos principales</b>	<b>93</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La descripción de la naturaleza en términos de partículas microscópicas que están en continuo movimiento se remonta por lo menos 2400 años hacia atrás a la Grecia Antigua y el trabajo de Demócrito [Asi65, Ber16]. Sin embargo, los detalles concretos de ese continuo movimiento no podían ser especificados hasta la introducción de una teoría mecánica robusta tal como la Mecánica Newtoniana, bajo el supuesto de que las leyes que rigen el movimiento de objetos macroscópicos son las mismas que rigen el movimiento de las partículas microscópicas (átomos). Esta manera de entender la naturaleza se resume genialmente en la famosa sentencia de Laplace <sup>1</sup>:

We ought then to regard the present state of the universe as the effect of its anterior state and as the cause of the one which is to follow. Given for one instant an intelligence which could comprehend all the forces by which nature is animated and the respective situation of the beings which compose it — an intelligence sufficiently vast to submit these data to analysis— it would embrace in the same formula the movements of the greatest bodies in the universe and those of the lightest atom; for it, nothing would be uncertain and the future, as the past, would be present to its eyes.

Esta frase no solo refleja la confianza en el determinismo, sino que también especifica los ingredientes necesarios para conocer el futuro, a saber: las fuerzas y la respectiva situación de las partículas que componen la naturaleza, o en términos modernos, las condiciones iniciales. A sus ojos, pues, “nada sería incierto” si tuvieramos el conocimiento de esos dos ingredientes.

En algún sentido, la dinámica molecular sigue esta línea de pensamiento, donde la computadora juega el rol de la *inteligencia* que puede almacenar y analizar el conocimiento de las fuerzas y las condiciones iniciales para predecir la evolución, no ya del universo, pero sí de un sistema de partículas. Esta descripción fundamental (en el régimen en que los efectos cuánticos están bajo control), debe ser compatible con otros niveles de descripción del mismo sistema tal

---

<sup>1</sup>A *Philosophical Essay on Probabilities*, traducción del original en francés [LS51].

como el estadístico y el termodinámico, el cual es accesible a través de los experimentos; dicha compatibilidad no puede ser lograda para cualquier situación experimental si siempre se usan las mismas ecuaciones, bien sean las de Newton o sus equivalentes formales tipo ecuaciones de Euler–Lagrange o Hamilton.

Esto ha dado origen a una variedad de ecuaciones de movimiento “fundamentales” cuya compatibilidad con los otros niveles de descripción ha sido demostrada (para la situación experimental de temperatura constante ver por ejemplo el review [Hüm05]), e inspira un nuevo interrogante alejado ya de los dominios de la física, a saber: ¿es posible encontrar ecuaciones de movimiento compatibles con una distribución arbitraria sobre un espacio multidimensional? La meta de este trabajo es responder afirmativamente esta pregunta e ilustrar la relevancia de las ecuaciones obtenidas volviendo a los dominios de la física y aplicándolas en simulaciones tipo dinámica molecular.

El esquema que obtendremos resulta una alternativa a los métodos tipo Monte Carlo, en donde el mismo problema es planteado, también llamado problema de muestreo, éste es [Rob04]: ¿dada una densidad de probabilidad sobre un espacio multidimensional, cómo generar puntos aleatorios de acuerdo a dicha distribución?

Nuestro método se basa en el diseño de un sistema dinámico cuya distribución (o medida) invariante puede ser manipulada de acuerdo al problema en cuestión. En física, la noción de distribución invariante en el contexto de los sistemas mecánicos Hamiltonianos se introduce en el teorema de Liouville, que es la base de la mecánica estadística. Éste dice que una distribución de probabilidad que dependa exclusivamente del Hamiltoniano es invariante ante la dinámica Hamiltoniana. Dicho teorema junto con la conservación de la energía de los sistemas Hamiltonianos implica que esta dinámica sirve para muestrear puntos aleatorios distribuidos uniformemente sobre una superficie de energía constante (distribución que corresponde al *ensemble microcanónico*) [Pat86, GNS12].

Para ser concretos, supóngase que se quieren generar mil puntos uniformemente distribuidos sobre un círculo de radio 1 en el plano  $(x, y)$ . Tenemos a disposición dos maneras para hacer esto:

- Método Monte Carlo. Generar mil ángulos aleatorios  $(\theta_i)$  distribuidos uniformemente en el intervalo  $[0, 2\pi)$  y calcular las coordenadas del punto como  $x_i = \cos(\theta_i)$ ,  $y_i = \sin(\theta_i)$ .
- Método Hamiltoniano (determinista). Considerar el círculo como la superficie de energía constante de un sistema Hamiltoniano, como por ejemplo un oscilador armónico ( $H = x^2/2 + y^2/2$ ). Integrar las ecuaciones de Hamilton para una condición inicial arbitraria sobre la superficie y escoger mil puntos de la trayectoria  $(x(t), y(t))$ , uno cada cierto tiempo  $\delta t$  mayor que y no múltiplo del período de oscilación.

Si se considera que la generación de los números (pseudo-)aleatorios del primer escenario en la práctica involucra generalmente el uso de una regla determinista [Gol10], ambos métodos son comparables.

Cuando el espacio “objetivo” no corresponde a la superficie de energía constante de algún sistema Hamiltoniano (como  $\mathbb{R}^n$ ) o cuando la distribución no es uniforme sobre dicha superficie, se hace necesaria la búsqueda, desde la perspectiva determinista, de nuevos sistemas dinámicos cuya distribución invariante corresponda a la distribución a muestrear. Considerando perspectivas más generales, existe una alternativa intermedia para el problema general de muestreo que ha tomado fuerza en los últimos años y consiste en la combinación de un método Monte Carlo conocido como *Markov Chain Monte Carlo* con la dinámica Hamiltoniana. Éste se conoce como *Hamiltonian Monte Carlo* y su popularidad da cuenta de la relevancia de este problema [PP14, HG14, BBL<sup>+</sup>17, Bet17].

La existencia de un sistema dinámico cuya distribución invariante corresponda a la distribución “objetivo” es una condición necesaria, mas no suficiente, para resolver el problema de muestreo. La condición crucial es la de ergodicidad, que pide que para cualquier función sobre el espacio objetivo, el promedio temporal sobre (casi) cualquier trayectoria coincida con el promedio calculado a partir de la distribución objetivo <sup>2</sup>. En otras palabras, si el sistema dinámico es ergódico, la trayectoria en su evolución muestrea el espacio fase de acuerdo a la distribución invariante del mismo [Pat87, OW07].

Nuevamente, para ilustrar las ideas, considérese el problema de generar mil puntos uniformemente distribuidos sobre la superficie de una hiper-esfera de radio 1 en el espacio multidimensional  $(x, y, z, w)$ . Con el método Hamiltoniano, se propone un Hamiltoniano de la forma  $H = x^2/2 + y^2/2 + z^2/2 + w^2/2$ , que corresponde al de dos osciladores sin interacción, con pares de variables conjugadas  $(x, y)$  y  $(z, w)$ , siendo la hiper-esfera la superficie de energía constante  $H = \sqrt{2}$ . Sin embargo, debido a la existencia de cantidades conservadas  $E_1 = x^2/2 + y^2/2$  y  $E_2 = z^2/2 + w^2/2$ , que físicamente corresponden a la energía de cada oscilador (recuérdese que no hay interacción) y al hecho de que la frecuencia de oscilación para cada oscilador es la misma, la trayectoria es periódica. Esto implica que la mayor parte de la hiper-superficie de energía no será explorada por una trayectoria arbitraria y que en consecuencia este sistema Hamiltoniano no es ergódico. Más aún, para un Hamiltoniano ligeramente más general de la forma  $H = x^2/2 + \omega_1 y^2/2 + z^2/2 + \omega_2 w^2/2$ , puede probarse que la dinámica efectiva se da en un conjunto bidimensional (toro) y así la superficie de energía no será explorada con igual probabilidad como lo demanda la ergodicidad (se recomienda para este punto la discusión en el apéndice de [Bal75]).

Volviendo a los dominios de la física considérese el espacio fase mecánico como el espacio objetivo en el que una distribución dada pretende ser muestreada. De particular relevancia es la distribución que se genera cuando el sistema mecánico está en contacto con un baño térmico con temperatura  $T$ , que es la distribución *canónica*. En este caso la dinámica deja de estar restringida a una superficie de energía y se espera que una trayectoria explore todo el espacio fase con una frecuencia proporcional a  $e^{-\beta H}$  (siendo  $\beta = 1/k_B T$ , con  $k_B$  la constante

---

<sup>2</sup>La noción de (casi) quiere decir en el contexto de la teoría de la medida, que se cumple para todo punto exceptuando aquellos en un conjunto de medida cero (ver sección 2.1 para detalles)

de Boltzmann), por lo que las ecuaciones de Hamilton no son suficientes para justificar dinámicamente esta distribución. Dentro del esquema general que presentamos en este trabajo, el sistema dinámico cuya distribución invariante coincide con la del ensemble canónico tiene como base las ecuaciones de Hamilton que son modificadas con un término de retroalimentación (feedback) debido al efecto del termostato (ecuaciones (3.30)–(3.32) o (3.55)–(3.58)). Fue parte de nuestra investigación tratar de darle una base teórica a esta modificación, partiendo de la geometría de las variedades de dimensión impar (de contacto) análogas a las variedades simplécticas (que describen formalmente la mecánica clásica). Nuestro punto en [BCT17] fue señalar que la geometría de contacto permite la descripción dinámica tanto de los sistemas disipativos como de los no conservativos. Es claro en todo caso que no hay una única manera de modificar las ecuaciones de Hamilton para generar la distribución canónica (ver por ejemplo el punto de vista estocástico en el capítulo 6 de [LM15]).

Una aplicación importante de nuestro sistema de ecuaciones fue el demostrar numéricamente la ergodicidad de sistemas hamiltonianos unidimensionales termostatados con el termostato “logístico”. Éste es un problema no-trivial (el de encontrar un sistema determinista 3-dimensional capaz de simular sistemas unidimensionales en el ensemble canónico) que se mantuvo sin solución satisfactoria hasta la introducción de nuestro método (ver la referencia [HH16] para un desarrollo más general del problema). Aún mas, introdujimos un método de integración geométrico adaptado a la estructura de las ecuaciones de movimiento, que fue validado con la simulación de un fluido con interacción de Lennard-Jones. De este modo demostramos que nuestras ecuaciones, junto con el método de integración son adecuadas para el estudio de dinámica molecular de sistemas físicos.

A continuación presentaré los puntos más importantes de la ruta de camino seguida durante el doctorado, que nos llevó a la publicación de cuatro artículos en relación directa con el tema (referencias [BT15, BT16, TSB16, TBS17]).

- Teorema de Liouville. La deducción de las ecuaciones de movimiento para muestrear distribuciones de probabilidad arbitrarias comenzó con el estudio geométrico de variedades con estructura de contacto. Estas variedades son el análogo de las variedades simplécticas pero en dimensión impar. Así, sobre ellas puede definirse un campo vectorial hamiltoniano y un elemento de volumen natural inducido por la estructura geométrica. En este contexto planteamos el teorema de Liouville para dichas variedades y encontramos la forma general de la distribución de probabilidad conservada por el flujo hamiltoniano de contacto [BT15].
- Ecuaciones para generar ensembles arbitrarios. Una vez encontrada la distribución invariante sobre dichas variedades, entendimos que era posible pensar la variedad con estructura de contacto como una suerte de producto cartesiano del espacio fase de la mecánica clásica con un espacio unidimensional. De este modo planteamos la posibilidad de generar dinámicamente ensembles diferentes al microcanónico (natural en la mecánica clásica) mediante una elección adecuada del hamiltoniano de contacto. Aún más, demos-

---

tramos computacionalmente que era posible a través del estudio de un oscilador armónico en el ensemble canónico siguiendo las ecuaciones hamiltonianas de contacto [BT16].

- Simplificación del sistema: Density Dynamics. La experiencia integrando las ecuaciones hamiltonianas de contacto sugirió que éstas resultaban bastante imprácticas para sistemas con varios grados de libertad. Por lo tanto, buscamos la manera de simplificarlas teniendo cuidado de rastrear adecuadamente los cambios que esto inducía en la estructura geométrica. Así llegamos a un método conocido en la literatura como *Density Dynamics* [FN02]. Este método, en sus orígenes, fue deducido de manera heurística y así nosotros le dimos una base geométrica.
- Integrador geométrico y dinámica molecular. La existencia del método Density Dynamics de ninguna manera agotó nuestras posibilidades; por el contrario, planteamos las ecuaciones de movimiento para generar el ensemble canónico asociado a un sistema hamiltoniano cualquiera, con la libertad de que el efecto del termostato está codificado en una distribución de probabilidad de una sola variable aleatoria. De esta manera entendimos que una distribución Gaussiana corresponde al sistema de Nosé–Hoover. Fue nuestro trabajo introducir una distribución logística debido a la alta no-linealidad que le daba a las ecuaciones de movimiento, lo cual creíamos intuitivamente debía ser parte de la tarea de un termostato. Consideramos la simulación de un fluido de Lennard-Jones como sistema de validación y utilizamos tanto un integrador tradicional (como el Gear) para resolver la dinámica como uno que construimos adaptado a la estructura subyacente del método. Los resultados validaron tanto el integrador como el uso del método para dinámica molecular [TSB16].
- Termostato logístico y ergodicidad. La elección de la función de distribución logística asociada al termostato nos permitió acuñar el título de *termostato logístico* a aquel que modifica las ecuaciones Hamiltonianas usuales con un término de fricción proveniente de esta distribución. Resulta ser que la no-linealidad que provee este término es clave para favorecer la ergodicidad de los sistemas mecánicos unidimensionales. Estudiamos numéricamente la ergodicidad de tres tipos de osciladores: armónico, con potencial cuártico y con potencial tipo sombrero mexicano, acoplados al termostato logístico y concluimos que como sistemas dinámicos pasan los tests de ergodicidad respecto a la distribución del ensemble canónico [TBS17].





# Capítulo 2

## Antecedentes

Este capítulo se divide en cuatro secciones. Su objetivo es introducir las nociones básicas que permitan entender los resultados de este trabajo. La excepción serán los conceptos más básicos de geometría diferencial, que serán discutidos en el apéndice [A](#). La primera sección es de probabilidad y estadística, donde se definirá probabilidad, densidades de probabilidad y se discutirán los métodos de muestreo. La segunda es una sección de geometría y mecánica, donde se introducirán los sistemas Hamiltonianos, su descripción geométrica y el concepto de integrador geométrico. Además se discutirán algunas ideas generales asociadas a los sistemas dinámicos. En la tercera sección se examinan algunos conceptos de mecánica estadística, por ejemplo el de ensemble, el teorema de Liouville y la ergodicidad. Finalmente se examina en líneas generales la técnica de dinámica molecular y se discuten las propiedades básicas de un fluido de Lennard-Jones, que es un modelo paradigmático del área.

La intención de este capítulo es introducir y dar intuición acerca de los conceptos desarrollados en la tesis. En aras de eso, cierto rigor necesario en un contexto más matemático es sacrificado. Se recomendarán al lector textos especializados para profundizar cuando se considere pertinente.

### 2.1. Probabilidad

#### Medida de probabilidad

La probabilidad o medida de probabilidad sobre un espacio  $X$  que puede ser discreto o continuo, desde el punto de vista axiomático, es una función real  $\mu$  sobre el espacio de todos los

subconjuntos de  $X$  designado como  $\sigma(X)$ <sup>1</sup>, i.e.  $\mu : \sigma(X) \rightarrow \mathbb{R}$ , con las siguientes propiedades:

$$\mu(\emptyset) = 0, \quad (2.1)$$

$$\mu(X) = 1, \quad (2.2)$$

y además para todos los subconjuntos (medibles) disjuntos por pares  $(A_i, A_j \subseteq X$  tales que  $A_i \cap A_j = \emptyset)$ , se cumple que

$$\mu\left(\bigcup_{i \in I} A_i\right) = \sum_{i \in I} \mu(A_i), \quad (2.3)$$

siendo  $I$  un conjunto índice. En espacios discretos, como el correspondiente al lanzamiento de un dado ( $X = \{1, 2, \dots, 6\}$ ) la medida de probabilidad asigna a cualquier elemento  $x_i \in X$  un número tal que la regla de asignación satisfaga las tres condiciones (2.1)–(2.3); en particular, la condición (2.2) se lee como:

$$\mu(X) = \sum_{x_i \in X} \mu(x_i) = 1. \quad (2.4)$$

En espacios continuos, tales como  $\mathbb{R}^n$ , usualmente se especifica la medida de probabilidad mediante una función de densidad de probabilidad  $f$  (también llamada distribución de probabilidad en el contexto de la física mas no en el de la estadística, donde ésta comunmente se refiere a la función de distribución acumulativa; en este trabajo se usará densidad y distribución intercambiamente). En dicho caso, dadas las coordenadas cartesianas  $\{x_1, \dots, x_n\}$  se tiene que la medida de cualquier subconjunto (medible)  $A \subseteq X$  se especifica como [GS01]

$$\mu(A) = \int_A f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_n. \quad (2.5)$$

Esta ecuación establece una correspondencia entre la medida de probabilidad y la densidad de probabilidad<sup>2</sup>. Nótese que como consecuencia de (2.5) la medida de un punto en  $\mathbb{R}^n$  es cero. La ecuación (2.5) tiene la forma usual de la probabilidad sobre cierto conjunto en el espacio continuo, por ejemplo en mecánica cuántica la función de distribución de probabilidad es  $|\Psi(x_1, \dots, x_n)|^2$ , con  $\Psi$  la llamada función de onda.

## Métodos de muestreo

Dado un espacio continuo multidimensional  $\Gamma$ , descrito con coordenadas  $\{x_1, \dots, x_n\}$  y una distribución de probabilidad  $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ , surge la pregunta de cómo muestrear o generar  $m$  puntos en  $\Gamma$ :  $(y^1, y^2, \dots, y^m)$  de acuerdo a  $f$ . Cualquier método de muestreo debe garantizar que en el límite  $m \rightarrow \infty$  la fracción de puntos  $k/m$  que pertenecen al

<sup>1</sup>De manera más correcta, es sobre el espacio de subconjuntos medibles de  $X$ . Estos son los subconjuntos que forman una  $\sigma$ -álgebra. Ver por ejemplo [Coh80, GS01] para detalles.

<sup>2</sup>Sin embargo, la correspondencia en el sentido inverso no siempre existe, esto es: dada una medida no siempre es posible expresarla en términos de una densidad de probabilidad; para esto se demanda que la medida sea absolutamente continua con respecto a la medida natural de Lebesgue (ver detalles en [Coh80]).

intervalo  $(x_1 \leq X_1, x_2 \leq X_2, \dots, x_n \leq X_n)$  de la secuencia  $(y^1, \dots, y^m)$  generada por el método corresponda a la medida del intervalo, esto es

$$\mu(x_1 \leq X_1, x_2 \leq X_2, \dots, x_n \leq X_n) = \int_{-\infty}^{X_1} \int_{-\infty}^{X_2} \dots \int_{-\infty}^{X_n} f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \rightarrow k[X]/m, \quad (2.6)$$

donde la notación  $k[X]$  especifica que  $k$  depende paramétricamente de  $X = (X_1, \dots, X_n)$ . Se dice que  $k[X]/m$  es un estimador de la distribución de probabilidad acumulativa [Pan16]. Para fijar ideas, supóngase que el espacio continuo es dos dimensional, esto es  $\Gamma = \mathbb{R}^2$  descrito por coordenadas  $(x_1, x_2)$ , y que la densidad de probabilidad a ser muestreada es una Gaussiana centrada en el origen con desviación estándar 1, i.e.

$$f_{\text{gaussian}}(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi} e^{-(x_1^2 + x_2^2)/2}. \quad (2.7)$$

La integral en (2.6) se puede calcular analíticamente:

$$\int_{-\infty}^{X_1} \int_{-\infty}^{X_2} f_{\text{gaussian}}(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{1}{4} \left(1 + \operatorname{erf}\left(X_1/\sqrt{2}\right)\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(X_2/\sqrt{2}\right)\right), \quad (2.8)$$

donde  $\operatorname{erf}$  denota la función error. La mayoría de lenguajes de programación para cómputo científico vienen con una rutina que genera números (pseudo-)aleatorios con distribución normal <sup>3</sup>. Para ilustrar las ideas elaboradas se probará la rutina del lenguaje de programación Julia (que será usado en la mayor parte de este trabajo) llamada `randn()`. Se fija el valor del intervalo en (2.6) que determina el valor de la integral (2.8). Del lado numérico se estima dicha integral contando el número de puntos en el intervalo  $k$  como función del número de muestras  $m$ . Los resultados están en la figura 2.1. La figura sugiere que el método de muestreo es bueno para los fines que fue diseñado y así puede afirmarse que los puntos generados por este método están distribuidos de acuerdo a la densidad de probabilidad Gaussiana (2.7).

El generador `randn()` está basado en el algoritmo de Ziggurat (usado también en el lenguaje MATLAB por ejemplo [Mol08]), el cual es un algoritmo de muestreo de rechazo (rejection sampling, en inglés), que pertenece a la gran familia de Métodos de Monte Carlo. De manera general, Monte Carlo es el enfoque tradicional para muestrear distribuciones de probabilidad arbitrarias; la dificultad en lograrlo dependerá de la distribución a la mano al igual que el diseño del método y el algoritmo utilizado (por ejemplo, es muy popular el método de cadenas de Markov construido con el algoritmo de Metrópolis–Hastings [Rob04]). En el contexto de mecánica estadística de equilibrio, los métodos de Monte Carlo han sido ampliamente utilizados [NB99]; sin embargo, estos no resultan adecuados para estudiar las propiedades dinámicas de los sistemas debido a la naturaleza del método en sí (el tiempo no es una variable

<sup>3</sup>Los números generados no son completamente aleatorios porque hay una regla determinista detras de su generación; sin embargo, para fines prácticos si el generador utilizado pasa los llamados *diehard tests* diseñados para validar la aleatoriedad del generador entonces los números son aleatorios [Gol10, Gen06].

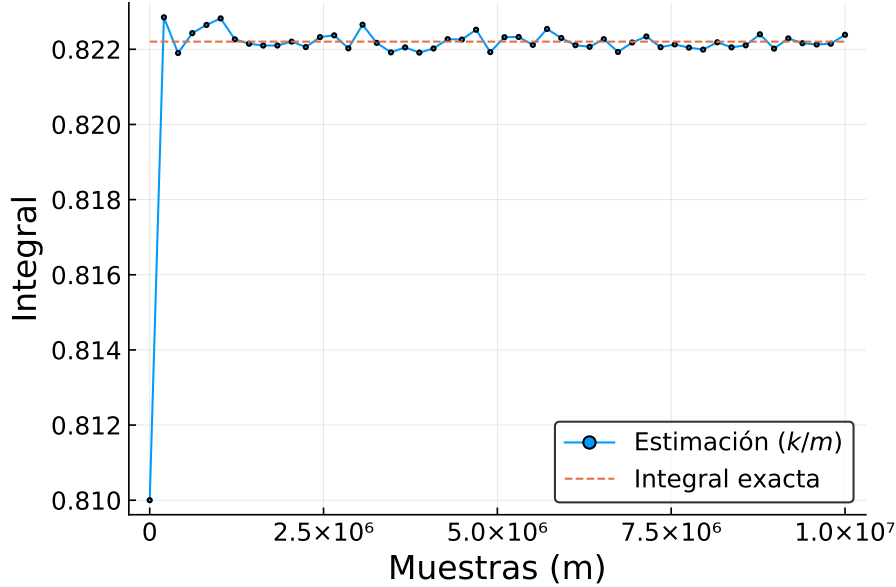


Figura 2.1 Muestreo de la distribución Gaussiana (2.7) usando el generador `randn()` de Julia. Se verifica el muestreo mediante la convergencia de la fracción de puntos en el intervalo  $(x_1 < 1, x_2 < 2)$  a la medida de dicho intervalo (c.f. (2.8)).

física en el mismo). Ésta es una justificación para la introducción de los métodos de dinámica molecular [AT89].

En el ejemplo anterior se verifica que las  $m$  muestras  $(y^1, \dots, y^m)$  generadas por la rutina `randn()` están distribuidas de acuerdo a la densidad de probabilidad (2.7) mediante la verificación explícita de la relación (2.6). Maneras alternativas de verificar el muestreo se considerarán en esta trabajo y se presentan a continuación. Una manera un tanto heurística pero conveniente consiste en la construcción de histogramas unidimensionales y su comparación visual con las distribuciones marginales. En el caso general para la densidad de probabilidad  $f(x_1, \dots, x_n)$  se define la distribución marginal en  $x_i$  como [GS01]:

$$\tilde{f}(x_i) = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty}}_{n-1} f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_{i-1} dx_{i+1} \cdots dx_n. \quad (2.9)$$

En palabras se integra la función de distribución en todas las variables a excepción de  $x_i$ . En el caso a la mano, la distribución marginal tanto en  $x_1$  como en  $x_2$  es una Gaussiana. En la figura 2.2 se construye el histograma unidimensional para  $x_1$  con los datos usados en la figura 2.1; ésta verifica la convergencia a la distribución esperada conforme el número de muestras aumenta, y así valida el método de muestreo.

Una manera más cuantitativa que será importante en este trabajo viene del cálculo de introducir una distancia entre distribuciones. Si se puede calcular una distribución “empírica” (tipo histograma multidimensional) y se tiene la expresión analítica de la densidad de probabilidad, entonces se puede evaluar la calidad del método de muestreo midiendo la

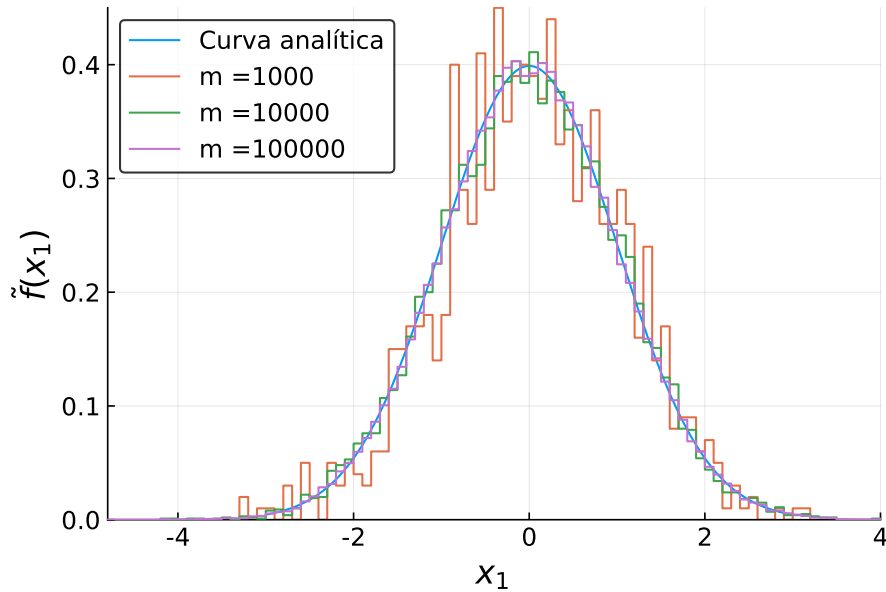


Figura 2.2 Muestreo de la distribución Gaussiana (2.7) usando el generador `randn()` de Julia. Se verifica el muestreo mediante la convergencia visual de la distribución marginal conforme aumenta el número de muestras ( $m$ ).

distancia entre las dos distribuciones. Se espera entonces que conforme aumente el número de muestras, la distancia tiende a cero. En el espacio de distribuciones, dos de las distancias más populares son la divergencia de Kullback–Leibler y la distancia de Hellinger [BSP11]. A diferencia de la primera, la distancia de Hellinger es simétrica respecto a las distribuciones consideradas, i.e.  $D_H(f||g) = D_H(g||f)$ , siendo  $f$  y  $g$  dos densidades de probabilidad. En el espacio multidimensional la distancia de Hellinger entre  $f^{\text{emp}}(x_1, \dots, x_n)$  y  $f(x_1, \dots, x_n)$  se calcula como

$$D_H(f||f^{\text{emp}}) = 2 \int \int \int (\sqrt{f} - \sqrt{f^{\text{emp}}})^2 dx_1 \cdots dx_n. \quad (2.10)$$

La distribución “empírica” se suele calcular usando el método de *Kernel Density Estimation* [BSP11]. Éste es un método no-parámétrico para estimar la función de densidad de probabilidad conjunta asociada a un conjunto de variables aleatorias. En este trabajo se tomará como válido el resultado del “suavizado” producido por dicho método, obtenido mediante alguna librería computacional (`KernelDensityEstimate.jl` en Julia o `statmodels` en Python) y no se discutirá el método en sí mismo. En la figura 2.3 se evidencia que la distancia va tendiendo a cero conforme el número de muestras aumenta, la cual es otra manera cuantitativa de validar el método de muestreo.

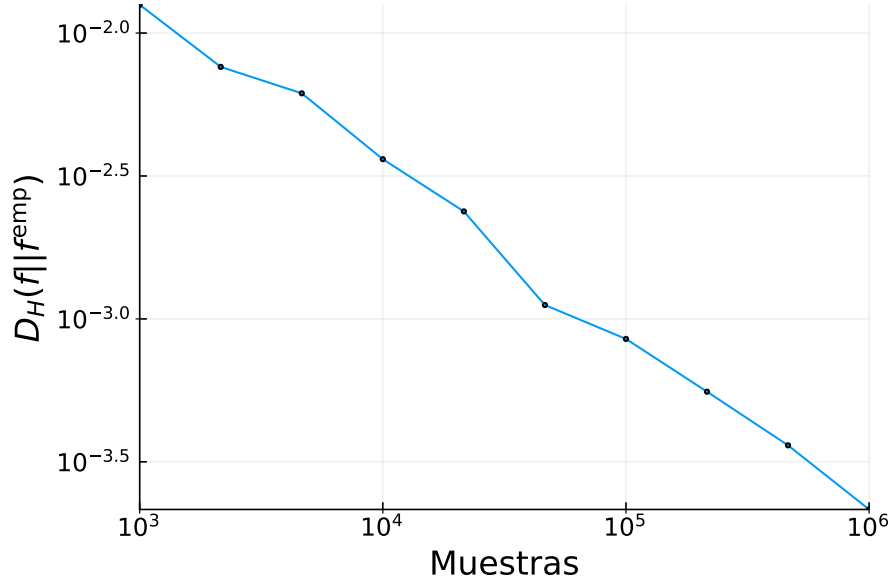


Figura 2.3 Muestreo de la distribución Gaussiana (2.7) usando el generador `randn()` de Julia. Distancia de Hellinger entre la distribución “empírica” y la analítica (2.7).

## 2.2. Sistemas dinámicos, mecánica hamiltoniana e integración geométrica

### Sistemas dinámicos

De manera general, los sistemas Hamiltonianos (tanto de contacto, que son explorados en esta tesis, como simplécticos) son sistemas dinámicos. La característica esencial de estos es la existencia de una familia de funciones  $\phi^t$  (familia en el sentido de que están parametrizadas por  $t$ ) sobre un espacio  $\Gamma$ , tal que para cada valor de  $t$  el mapeo de todo punto  $\mathbf{x} \in \Gamma$  dado por  $\mathbf{x}' := \phi^t(\mathbf{x})$  está en  $\Gamma$  y además se cumple que  $\phi^{t+s} = \phi^t \circ \phi^s$ , donde  $\circ$  denota la composición de los mapeos [KH97]. En los casos considerados en este trabajo, la familia de funciones  $\phi^t$  es provista por la solución de una ecuación diferencial de primer orden de la forma

$$\dot{\mathbf{x}} = F(\mathbf{x}). \quad (2.11)$$

Se dice que  $F(\mathbf{x})$  define un campo vectorial sobre  $\Gamma$  (un vector sobre cada punto). La idea de un campo vectorial sobre un espacio no necesariamente plano (tipo  $\mathbb{R}^n$ ) se ilustra en la figura 2.4.

La familia de funciones  $\phi^t$ , también llamada **flujo** en el contexto de ecuaciones diferenciales, define las trayectorias  $\phi^t(\mathbf{x})$ , cuya derivada en todo punto satisface que

$$\frac{d}{dt}\phi^t(\mathbf{x}) = F(\phi^t(\mathbf{x})); \quad (2.12)$$

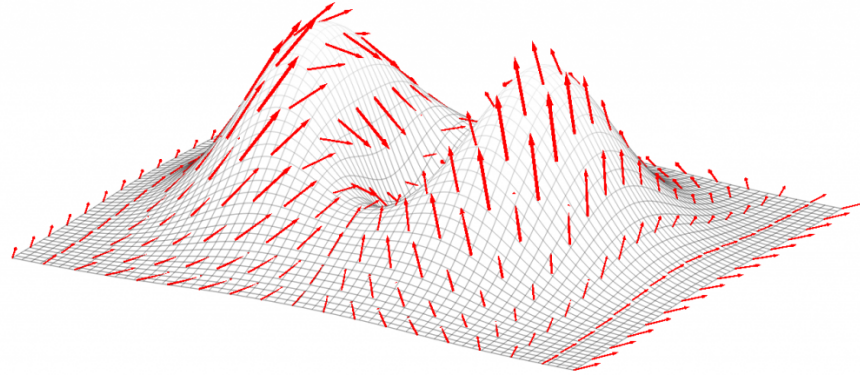


Figura 2.4 Campo vectorial (vectores definidos en cada punto del espacio (color rojo)) sobre una superficie de  $\mathbb{R}^3$ . (Figura tomada de <https://www.naturelovesmath.com/en/mathematical-physics/general-relativity-loud-and-clear/>).

así el flujo no es otra cosa que la solución del sistema (2.11).

La noción de espacio continuo pero no necesariamente plano se encuentra codificada en el concepto de **variedad**, que define un espacio que localmente se “ve” como  $\mathbb{R}^n$  pero globalmente es distinto. Un ejemplo de variedad 2-dimensional es la superficie de la figura 2.4. La geometría diferencial es la rama de las matemáticas que estudia en general propiedades de las variedades. En el apéndice A se da una pequeña introducción a los conceptos de geometría diferencial. En esta sección se introducirán los elementos necesarios para definir los sistemas Hamiltonianos geoméricamente y formular el teorema de Liouville.

Nótese entonces que sobre una variedad  $n$ -dimensional la dinámica (2.11) escrita en componentes es

$$\dot{x}^i = F^i(\mathbf{x}), \quad (2.13)$$

y de manera general campo vectorial  $F$  se escribe como

$$F = F^i(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x^i}, \quad (2.14)$$

con  $F^i$  las componentes del vector  $F$  en el sistema de coordenadas  $\frac{\partial}{\partial x^i}$  que son la base del haz tangente (ver A).

## Mecánica hamiltoniana

Asociado a un punto de una variedad (diferenciable) existen varios objetos geométricos. Uno de ellos son los vectores, que entran en este contexto como derivadas de curvas sobre la variedad. En el apéndice A se introducen estos formalmente y se define la noción dual a los mismos que son las 1-formas; también se definen los tensores y las formas diferenciales. Una característica esencial de las formas diferenciales es que permiten definir el elemento de



volumen sobre la variedad, lo cual como veremos será clave para la definición de medidas de probabilidad sobre estos espacios continuos. Además, la existencia de algún tipo de forma diferencial sobre la variedad dota a la misma de una estructura particular.

En la descripción matemática de la mecánica clásica se codifica el espacio fase (en el que la dinámica tiene lugar) en una variedad de dimensión  $2n$ , siendo  $n$  los grados de libertad del sistema, dotada de una 2-forma global ( $\omega$ ) denominada **forma simpléctica** [AMM78, Arn89], la cual tiene la propiedad de ser cerrada (esto es  $d\omega = 0$ , siendo  $d$  la derivada exterior) y no-degenerada (esto es  $\omega(X, \cdot) = 0 \iff X = 0$ , siendo  $X$  un campo vectorial).

La información del sistema mecánico se codifica en la función hamiltoniana  $H$ , que casi siempre coincide con la energía y se obtiene de manera rigurosa como la transformación de Legendre del Lagrangiano del sistema [GPS14]. El Hamiltoniano (o función hamiltoniana) es una función real del espacio fase, i.e.  $H : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ . La existencia de la forma simpléctica  $\Omega$  sobre  $\Gamma$  permite definir la dinámica, es decir, el campo vectorial presente en la ecuación (2.11). La correspondencia es como sigue

$$-dH = \omega(X_H, \cdot), \quad (2.15)$$

donde  $dH$  designa la diferencial de la función hamiltoniana y  $X_H$  es el campo vectorial hamiltoniano. Esta expresión toma una forma más natural en coordenadas; hasta ahora se ha dicho que  $\Gamma$  es una variedad denominada espacio fase y que tiene dimensionalidad  $2n$ . Por otra parte, se sabe que la descripción natural de la mecánica clásica en el formalismo Hamiltoniano se da en las llamadas **coordenadas generalizadas** que involucran las posiciones  $q^a$  y los momentos conjugados  $p_a$ , con  $a = \{1, \dots, n\}$ . En estas coordenadas  $\omega$  se escribe como

$$\omega = \sum_{a=1}^n dp_a \wedge dq^a \equiv dp_a \wedge dq^a, \quad (2.16)$$

donde  $dp_a$  y  $dq^a$  designan 1-formas diferenciales y son la base del haz cotangente  $T^*\Gamma$  (ver apéndice A). Además en la segunda equivalencia se ha introducido la convención de suma de Einstein, que dice que cuando hay dos índices repetidos en un mismo lado de una igualdad, uno inferior y uno superior, se suma sobre dicho índice. Nótese que  $a$  en este caso es un índice mudo, puesto que se suma sobre el mismo y bien podría denominarse con otra letra. En estas coordenadas, la diferencial de  $H$  en el lado derecho de (2.15) es

$$dH = \frac{\partial H}{\partial p_a} dp_a + \frac{\partial H}{\partial q^a} dq^a. \quad (2.17)$$

Introduciendo las expresiones (2.16) y (2.17) en (2.15), se resuelve para  $X_H$ , obteniendo:

$$X_H = \frac{\partial H}{\partial p_a} \frac{\partial}{\partial q^a} - \frac{\partial H}{\partial q^a} \frac{\partial}{\partial p_a}. \quad (2.18)$$

Los campos vectoriales  $\frac{\partial}{\partial q^a}, \frac{\partial}{\partial p_a}$  designan la base del haz tangente  $TT$ . Entonces, siguiendo la correspondencia establecida en las ecuaciones (2.13)–(2.14) la expresión general de la dinámica (2.11) adaptada al caso Hamiltoniano es

$$\dot{q}^a = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_a}, \quad (2.19)$$

$$\dot{p}_a = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^a}. \quad (2.20)$$

Estas son las llamadas **ecuaciones de Hamilton**; una para cada índice. Se ha introducido además la notación compacta de letras en negrita para agrupar coordenadas, es decir:  $\mathbf{q} = (q^1, q^2, \dots, q^n)$ , y lo mismo aplica para  $\mathbf{p}$ . Esta manera geométrica de introducir las ecuaciones de Hamilton es fundamental para entender el trabajo desarrollado en las variedades análogas de dimensión impar, llamadas variedades de contacto.

Resumiendo: los sistemas Hamiltonianos son un tipo especial de sistemas dinámicos, donde la dinámica se especifica a través de la forma simpléctica y la función hamiltoniana (ecuación (2.15)). De manera general, dar la dinámica significa especificar un campo vectorial  $F$  que abstractamente define las ecuaciones de movimiento como están en (2.11). Más concretamente, es decir en coordenadas, las ecuaciones de movimiento se escriben como en (2.13), dando las componentes del campo vectorial. Como ilustración considérese las ecuaciones (2.19)–(2.20) que dan la expresión en coordenadas de la dinámica determinada por el campo  $X_H$ .

## Integración geométrica

Ahora bien, la importancia de la construcción geométrica no solo es formal sino que también tiene implicaciones a nivel práctico. En esta subsección nos centraremos en los **integradores geométricos** que son métodos numéricos para integrar ecuaciones de movimiento basados en la preservación de alguna propiedad geométrica del sistema dinámico. Para motivar su introducción consideremos un ejemplo de un sistema mecánico con un grado de libertad y Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2}. \quad (2.21)$$

Éste sistema corresponde a un oscilador armónico unidimensional. En general, en  $n$ -dimensiones el Hamiltoniano de un sistema mecánico tendrá la forma  $H = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$ , siendo  $K$  la energía cinética y  $V$  la energía potencial. Dado un valor inicial para  $(\mathbf{q} = \mathbf{q}_0, \mathbf{p} = \mathbf{p}_0)$  la energía queda fija, esto es  $E = H(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ . La importancia del oscilador armónico reside en que es el modelo fundamental para la descripción de oscilaciones, además que es un sistema totalmente integrable (esto es, su dinámica presenta solución analítica) [GPS14]. Las ecuaciones

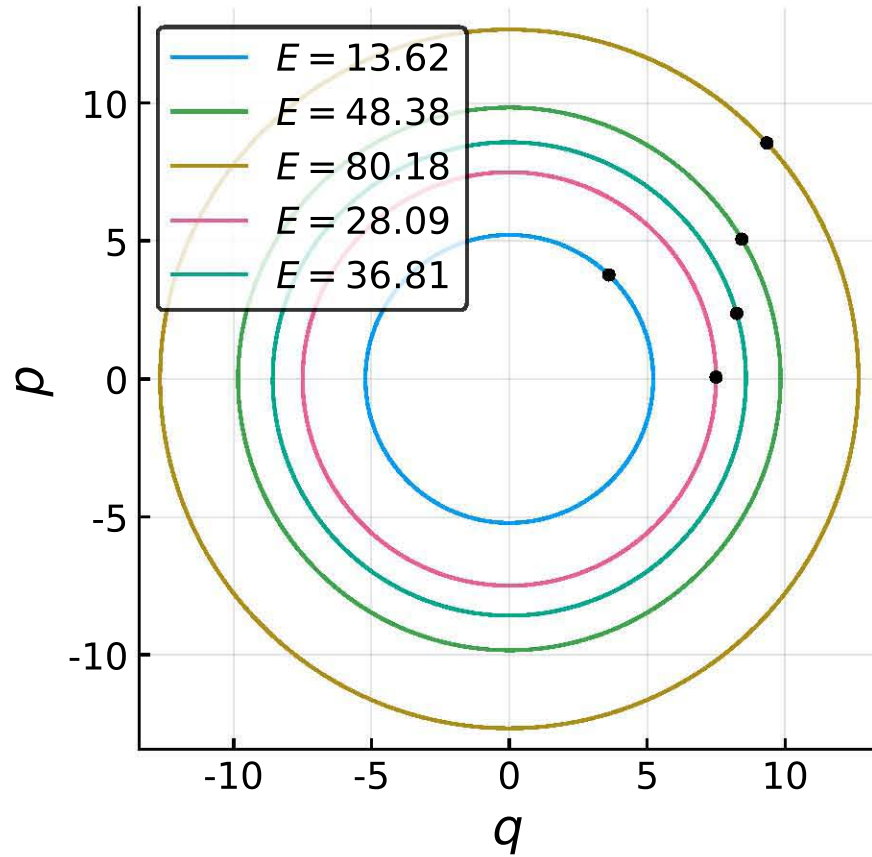


Figura 2.5 Solución analítica (2.24)–(2.25) de la dinámica hamiltoniana del oscilador armónico (2.22)–(2.23) para diferentes condiciones iniciales (marcadas con círculos en negro). Las trayectorias solución son curvas de nivel de la energía  $E$ .

de movimiento en este caso (ecs. (2.19)–(2.20)) son

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p, \quad (2.22)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -q. \quad (2.23)$$

Su solución está dada por

$$q(t) = q_0 \cos(t) + p_0 \sin(t), \quad (2.24)$$

$$p(t) = -q_0 \sin(t) + p_0 \cos(t), \quad (2.25)$$

como se puede verificar por sustitución directa. Como flujo la solución se escribe así:  $(q(t), p(t)) = \phi^t(q_0, p_0)$ , donde  $(q_0, p_0)$  designa las condiciones iniciales. En la figura 2.5 se muestra la solución analítica para distintas condiciones iniciales.

La solución analítica permite evaluar y comparar la integración numérica. Considérese la integración de las ecuaciones de movimiento utilizando un integrador estándar tal como un

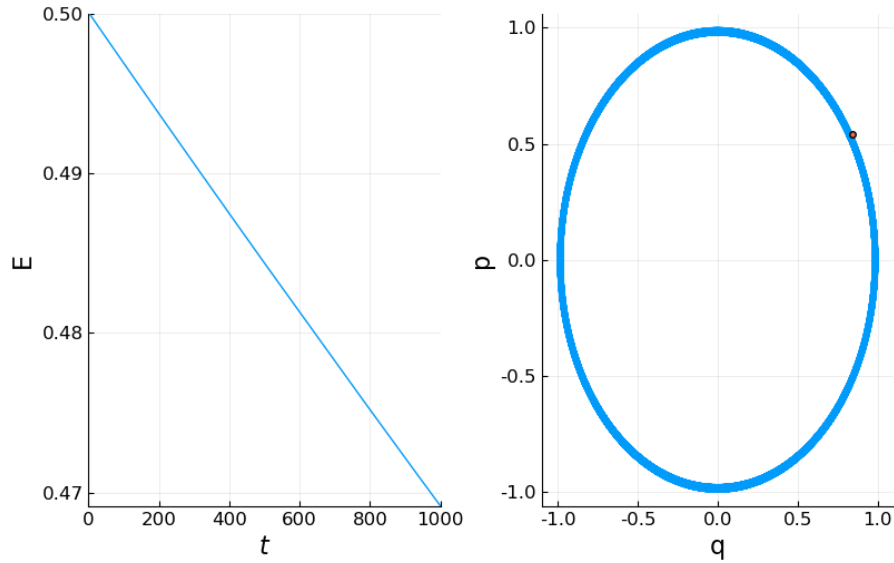


Figura 2.6 Solución numérica con el integrador Runge–Kutta 4 de la dinámica hamiltoniana del oscilador armónico (2.22)–(2.23) para una condición inicial arbitraria (círculo naranja). Paso de tiempo:  $\Delta t = 0.005$ .

Runge–Kutta de orden cuarto [EH08]. Recuérdese que el orden se refiere al error local de la integración, que se explica a continuación. Para un sistema de la forma (2.11) con condición inicial  $\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0$ , la solución numérica para un método de orden  $p$ , después de un paso de tiempo  $\Delta t$ , indicada por  $\mathbf{x}_1$ , comparada con la solución analítica  $\mathbf{x}(t_0 + \Delta t)$  satisface que

$$\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}(t_0 + \Delta t) = \mathcal{O}(\Delta t^{p+1}) \quad \text{para } \Delta t \rightarrow 0, \quad (2.26)$$

donde la notación  $\mathcal{O}(\epsilon)$  indica que el error es de orden  $\epsilon$ . Para el método Runge–Kutta 4 (RK4), el error local va como  $\mathcal{O}(\Delta t^5)$ . La integración numérica para una condición inicial arbitraria junto con el comportamiento de la energía se muestra en la figura 2.6. La figura evidencia que la energía no es preservada a lo largo de la integración, como se esperaría analíticamente. Por esto la trayectoria se va ensanchando y en vez de ser una órbita cerrada parece un anillo. Esta característica se mantiene independientemente de qué tan chico se haga el paso de tiempo; es una característica del integrador que no tiene manera de adaptarse a la estructura geométrica del sistema hamiltoniano. Por esto surge la necesidad de introducir los integradores llamados geométricos que resultan más adecuados (o compatibles) con la geometría asociada al sistema dinámico. A continuación se presentará la expresión formal de una solución para (2.11) y se mostrarán los pasos que se siguen para la construcción de integrador geométrico, en particular adaptado a un sistema hamiltoniano.

Considérese nuevamente el sistema de ecuaciones diferenciales (2.11) que a través de un cambio de notación se vuelve a escribir aquí así:

$$\dot{\mathbf{x}} = X(\mathbf{x}); \quad (2.27)$$

$X$  es entonces el campo vectorial. Conviene ver éste como un operador lineal sobre cada variable  $x^i$ ; esto es, de acuerdo a (2.14), la acción de  $X$  sobre  $x^j$  es

$$\begin{aligned} X(\mathbf{x})[x^j] &= X^i(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x^i} x^j \\ &= X^i(\mathbf{x}) \delta_j^i \\ &= X^j(\mathbf{x}) \\ &= \dot{x}^j. \end{aligned}$$

En la segunda igualdad se introdujo la delta de Kronecker ( $\delta_i^j$ ). El cálculo anterior justifica la siguiente forma de escribir la solución formal de (2.27) (o flujo  $\phi^t$ ):

$$\mathbf{x}(t) = \left[ e^{tX} \mathbf{x} \right]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} =: \phi^t(\mathbf{x}_0), \quad (2.28)$$

donde la exponencial de un operador lineal tiene el siguiente sentido [Hal13, Tuc10]:

$$e^{tX} = I + tX + \frac{t^2}{2} X \circ X + \dots, \quad (2.29)$$

con  $I$  el operador identidad,  $\circ$  la aplicación sucesiva (o composición) del campo vectorial y los puntos suspensivos denotan los términos superiores de la expansión en serie de Taylor de la exponencial. A continuación se usará la ecuación (2.28) para el caso del oscilador armónico. Para el campo se tiene que  $X = X_H = p \frac{\partial}{\partial q} - q \frac{\partial}{\partial p}$  y la acción sobre  $\mathbf{x} = (q, p)$  es:

$$\begin{aligned} e^{tX_H}(q, p) &= \left[ I + tX_H + \frac{t^2}{2} X_H \circ X_H + \dots \right] (q, p) \\ &= (q, p) + tX_H(q, p) + \frac{t^2}{2} X_H \circ X_H(q, p) + \dots \\ &= (q, p) + t(X_H q, X_H p) + \frac{t^2}{2} X_H \circ (X_H q, X_H p) + \dots \\ &= (q, p) + t(p, -q) + \frac{t^2}{2}(-q, -p) + \frac{t^3}{3!}(-p, q) + \dots = \\ &= \left( q + tp + \frac{t^2}{2}(-q) + \frac{t^3}{3!}(-p) + \dots, p + t(-q) + \frac{t^2}{2}(-p) + \frac{t^3}{3!}(q) + \dots \right) \\ &= \left( q \left( 1 - \frac{t^2}{2} + \frac{t^4}{4!} - \dots \right) + p \left( t - \frac{t^3}{3!} + \frac{t^5}{5!} + \dots \right), p \left( 1 - \frac{t^2}{2} + \frac{t^4}{4!} - \dots \right) + \right. \\ &\quad \left. + q \left( -t + \frac{t^3}{3!} - \frac{t^5}{5!} + \dots \right) \right) \\ &= \left( q \cos(t) + p \sin(t), p \cos(t) - q \sin(t) \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

De este modo, sustituyendo en (2.28) tenemos

$$\phi^t(q_0, p_0) = \left[ e^{tX_H}(q, p) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} = \left( q_0 \cos(t) + p_0 \sin(t), p_0 \cos(t) - q_0 \sin(t) \right), \quad (2.31)$$

que es exactamente la solución analítica del sistema (c.f. (2.24)–(2.25)). El sentido del desarrollo anterior es introducir la expresión formal (2.28), que expresa el flujo asociado a un campo vectorial. Mediante el ejemplo del oscilador armónico comprobamos la validez de dicha expresión. Sin embargo, así como no hay un método analítico que de manera general resuelva las ecuaciones de Hamilton, el hecho de escribir la solución formal como (2.28) no hace más fácil la búsqueda de una solución. Considérese el siguiente Hamiltoniano para un sistema unidimensional:

$$H(q, p) = K(p) + V(q), \quad (2.32)$$

con campo vectorial asociado:

$$X_H = K'(p) \frac{\partial}{\partial q} - V'(q) \frac{\partial}{\partial p}. \quad (2.33)$$

La expresión formal de la solución conduce a:

$$\begin{aligned} \phi_H^t(q_0, p_0) &= \left[ e^{tX_H}(q, p) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} \\ &= \left[ \left( I + tK'(p) \frac{\partial}{\partial q} - tV'(q) \frac{\partial}{\partial p} + \frac{t^2}{2} \left( -V''(q)K'(p) \frac{\partial}{\partial p} - 2V'(q)K'(p) \frac{\partial^2}{\partial p \partial q} + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (K'(p))^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} + (V'(q))^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} - V'(q)K''(p) \frac{\partial}{\partial q} + \frac{t^3}{3!} X_H \circ X_H \circ X_H + \dots \right) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} \\ &= \left( q + tK'(p) + \frac{t^2}{2} (-V'(q)K''(p)) + \frac{t^3}{3!} (X_H^3)q + \dots, \right. \\ &\quad \left. p - tV'(q) + \frac{t^2}{2} (-V''(q)K'(p)) + \frac{t^3}{3!} (X_H^3)p + \dots \right)_{(q,p)=(q_0,p_0)}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

No es para nada evidente que esta serie conduzca de manera general a una expresión cerrada para  $(q(t), p(t))$ . El oscilador armónico es un caso muy particular como puede apreciarse. Así, el problema de encontrar la solución del sistema mecánico se cambia por el de encontrar la expresión cerrada para la serie (2.34). Esta es una tarea no trivial. Sin embargo, el introducir la expresión formal para el flujo da la pista para construir una solución *numérica* que sea compatible con la estructura geométrica del sistema dinámico. Esta construcción requiere de un concepto que será transversal para este trabajo, que es el de la derivada de Lie. Aunque en el apéndice A se introduce formalmente, aquí se hará una discusión que provea intuición respecto a su significado.

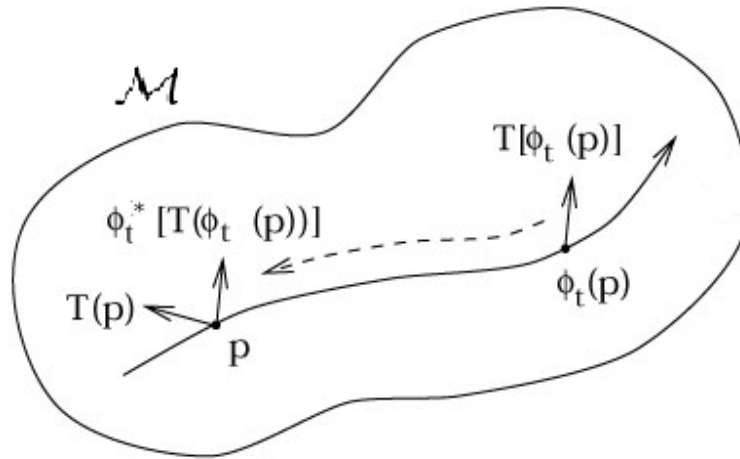


Figura 2.7 Ilustración de la comparación que realiza la derivada de Lie en el punto  $p \in \mathcal{M}$ . (Imagen adaptada de <https://ned.ipac.caltech.edu/level5/March01/Carroll3/Carroll5.html>).

Denótese una variedad diferenciable arbitraria por  $\mathcal{M}$ . La derivada de Lie del objeto geométrico  $T$  respecto al campo vectorial  $X$ , i.e.  $\mathcal{L}_X T$  en el punto  $p \in \mathcal{M}$ , cuantifica el cambio de  $T$  sobre la curva integral (o flujo) del campo  $X$  que pasa por  $p$ . Dado que sobre una variedad arbitraria los espacios tangentes, cotangentes y sus productos son independientes en cada punto, no hay una manera natural de comparar el objeto geométrico  $T$  evaluado en el punto  $p$  con el mismo evaluado en  $q \in \mathcal{M}$ . La existencia de un campo vectorial y sus curvas integrales conecta los puntos  $p$  y  $\phi^t(p) \in \mathcal{M}$  de manera natural (figura 2.7). Esto permite “arrastrar” hacia atrás (exactamente, mapear usando el pullback del flujo (ecuación (A.19))) el objeto  $T$  evaluado en  $\phi^t(p)$  y compararlo con  $T(p)$ . La derivada de Lie en el punto  $p$  hace esta comparación en el límite  $t \rightarrow 0$ .

Entonces si para el sistema dinámico (2.27) existe una estructura geométrica asociada, es decir una forma diferencial  $\Omega$  tal que  $\mathcal{L}_X \Omega = 0$ , el método de integración geométrica se basa en encontrar campos vectoriales  $X_i$  que satisfagan las siguientes condiciones [HLW06, MQ06]:

1. Su suma resulte en el campo completo:

$$X = \sum_i X_i; \quad (2.35)$$

2. Sean compatibles con la estructura geométrica:

$$\mathcal{L}_{X_i} \Omega = 0; \quad (2.36)$$

3. Su flujo  $\phi^{i,t} = e^{tX_i}$ , para una condición inicial arbitraria  $\mathbf{x}_0$ , resulta en una expresión cerrada. Para esto, la serie de la exponencial debe converger, de tal suerte que las funciones a tiempo  $t$  puedan ser expresadas explícitamente en términos de la condición inicial.

La primera condición es un tanto trivial. La segunda le da la caracterización geométrica a la partición (en inglés, “splitting” del campo completo). La tercera es la que hace el método práctico. Si se tiene una partición del campo que satisface la condición 2 pero no la 3, no es posible obtener una forma cerrada para los flujos individuales y así el integrador geométrico no permite una integración adecuada de las ecuaciones de movimiento.

Para los sistemas Hamiltonianos discutidos, la estructura geométrica es la forma simpléctica  $\omega$ . Se puede verificar mediante la identidad de Cartan que la derivada de Lie de  $\omega$  respecto a  $X_H$  es cero [Fec06, DC11]:

$$\mathcal{L}_{X_H}\omega = d[\omega(X_H, \cdot)] + d\omega(X_H, \cdot, \cdot) = d[-dH] = 0, \quad (2.37)$$

donde en la segunda igualdad se ha usado la propiedad de que la forma simpléctica es cerrada, mientras que en la tercera la identidad  $d \circ d = 0$ . Como ejemplo del proceso de partición del campo vectorial  $X_H$ , considérese el campo (2.33) escrito como

$$X_H = X_q + X_p, \quad (2.38)$$

siendo  $X_q = K'(p)\partial/\partial q$  y  $X_p = -V'(q)\partial/\partial p$ . Esta igualdad hace explícito el cumplimiento de la primera condición (2.35) para los campos  $X_i$ . Ahora se verificará que cada campo satisface la segunda condición (2.36) con respecto a la forma simpléctica. La separación del Hamiltoniano como (2.32) en términos que no tienen variables cruzadas en  $q$  y  $p$  permite adaptar la fórmula (2.37) como

$$\mathcal{L}_{X_q}\omega = d[\omega(X_q, \cdot)] + d\omega(X_q, \cdot, \cdot) = d[-dK] = 0, \quad (2.39)$$

$$\mathcal{L}_{X_p}\omega = d[\omega(X_p, \cdot)] + d\omega(X_p, \cdot, \cdot) = d[-dV] = 0. \quad (2.40)$$

Así, resta por estudiar el flujo asociado a cada campo. Para esto se desarrolla la expresión formal (2.28):

$$\begin{aligned} \phi_q^t(q_0, p_0) &= \left[ e^{tX_q}(q, p) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} \\ &= \left[ \left( I + tK'(p)\frac{\partial}{\partial q} + \frac{t^2}{2}K'(p)^2\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \dots \right) (q, p) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} \\ &= (q_0, p_0) + (tK'(p), 0) = (q_0 + tK'(p_0), p_0). \end{aligned} \quad (2.41)$$



Así, el campo vectorial  $X_q$  tiene como efecto la translación a lo largo de la coordenada  $q$  por un factor de  $tK'(p_0)$ . Se hace el mismo análisis para  $X_p$ :

$$\begin{aligned}\phi_p^t(q_0, p_0) &= \left[ e^{tX_p}(q, p) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} \\ &= \left[ \left( I - tV'(q) \frac{\partial}{\partial p} + \frac{t^2}{2} V'(q)^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} - \dots \right) (q, p) \right]_{(q,p)=(q_0,p_0)} \\ &= (q_0, p_0) + (0, -tV'(q_0)) = (q_0, p_0 - tV'(q_0)) .\end{aligned}\tag{2.42}$$

Se ve entonces que la partición del campo vectorial  $X_H$  en  $X_p$  y  $X_q$  (ecuación (2.38)) permite escribir de manera cerrada las expresiones asociadas al flujo inducido por cada campo y así ilustra la tercera condición exigida para la partición. De este modo se concluye que la expresión para los flujos  $\phi_q^t$  y  $\phi_p^t$  es cerrada, mientras que la de  $\phi_H^t$  no lo es de manera general (ecuación (2.34)).

La segunda parte de la construcción de un integrador geométrico consiste en componer los flujos individuales de forma tal que resulte en una buena aproximación a la solución exacta [LM15]. La composición de los flujos es un tema de investigación por sí mismo y un uso óptimo de esta teoría está más allá del alcance de este trabajo (sin embargo se recomiendan las referencias [McL95, MQ02, MQ06, HLW06] para ver detalles).

En este trabajo se hará uso de uno de los métodos de composición más simples, conocido como el método de Trotter simétrico [Tuc10]. Considérese el campo vectorial  $X$  que se particiona en dos campos  $X = X_1 + X_2$ , tales que estos satisfacen la condición de compatibilidad geométrica y expresión cerrada para el flujo. El método de composición de Trotter aproxima el flujo inducido por  $X$  durante un tiempo  $\Delta t$  así:

$$\phi_X^{\Delta t} = e^{\Delta t X} = e^{\frac{\Delta t}{2} X_1} \circ e^{\Delta t X_2} \circ e^{\frac{\Delta t}{2} X_1} + \mathcal{O}(\Delta t^3) .\tag{2.43}$$

En (2.43) la composición  $e^{\frac{\Delta t}{2} X_2} e^{\Delta t X_1} e^{\frac{\Delta t}{2} X_2}$  es igualmente válida y no produce ninguna diferencia en cuanto a las propiedades fundamentales de la aproximación. Se procederá a demostrar que el error del método es del orden  $\Delta t^3$ . Para esto se expande la expresión formal del lado izquierdo, que resulta en

$$\begin{aligned}e^{\Delta t X} &= e^{\Delta t(X_1+X_2)} \\ &= I + \Delta t(X_1 + X_2) + \frac{\Delta t^2}{2} [(X_1 + X_2) \circ (X_1 + X_2)] + \frac{\Delta t^3}{6} [(X_1 + X_2) \circ (X_1 + X_2) \circ (X_1 + X_2)] + \dots \\ &= I + \Delta t(X_1 + X_2) + \frac{\Delta t^2}{2} (X_1 \circ X_1 + X_1 \circ X_2 + X_2 \circ X_1 + X_2 \circ X_2) + \\ &\quad + \frac{\Delta t^3}{6} (X_1 \circ X_1 \circ X_1 + X_1 \circ X_1 \circ X_2 + X_1 \circ X_2 \circ X_1 + X_1 \circ X_2 \circ X_2 + \\ &\quad + X_2 \circ X_1 \circ X_1 + X_2 \circ X_1 \circ X_2 + X_2 \circ X_2 \circ X_1 + X_2 \circ X_2 \circ X_2) + \dots .\end{aligned}\tag{2.44}$$

La expansión del lado derecho es

$$\begin{aligned}
e^{\frac{\Delta t}{2}X_1} \circ e^{\Delta t X_2} \circ e^{\frac{\Delta t}{2}X_1} &= \left[ I + \frac{\Delta t}{2}X_1 + \frac{\Delta t^2}{8}X_1 \circ X_1 + \frac{\Delta t^3}{48}X_1 \circ X_1 \circ X_1 + \dots \right] \\
&\circ \left[ I + \Delta t X_2 + \frac{\Delta t^2}{2}X_2 \circ X_2 + \frac{\Delta t^3}{6}X_2 \circ X_2 \circ X_2 + \dots \right] \\
&\circ \left[ I + \frac{\Delta t}{2}X_1 + \frac{\Delta t^2}{8}X_1 \circ X_1 + \frac{\Delta t^3}{48}X_1 \circ X_1 \circ X_1 + \dots \right] = \\
&= \left[ I + \Delta t(X_1 + X_2) + \frac{\Delta t^2}{2}(X_1 \circ X_1 + X_1 \circ X_2 + X_2 \circ X_1 + X_2 \circ X_2) + \right. \\
&+ \Delta t^3 \left( \frac{1}{6}(X_1 \circ X_1 \circ X_1 + X_2 \circ X_2 \circ X_2) + \frac{1}{2}(X_1 \circ X_2 \circ X_1) + \right. \\
&\left. \left. + \frac{1}{4}(X_1 \circ X_2 \circ X_2 + X_2 \circ X_2 \circ X_1) \right) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \right]. \tag{2.45}
\end{aligned}$$

La comparación de las dos expansiones (2.44), (2.45) conduce a la aproximación (2.43). Se usará esta aproximación para integrar las ecuaciones de Hamilton del oscilador armónico (2.22)–(2.23). Siguiendo (2.38) junto con (2.41) y (2.42) la composición de Trotter es

$$\begin{aligned}
e^{\frac{\Delta t}{2}X_p} \circ e^{\Delta t X_q} \circ e^{\frac{\Delta t}{2}X_p}(q, p)_{(q_0, p_0)} &= \phi_q^{\Delta t/2}[\phi_p^{\Delta t}[\phi_q^{\Delta t/2}(q_0, p_0)]] \\
&= \phi_q^{\Delta t/2}[\phi_p^{\Delta t}[(q_0, p_0 - \frac{\Delta t}{2}q_0)]] \\
&= \phi_q^{\Delta t/2} \left[ \left( q_0 + \Delta t p_0, p_0 - \frac{\Delta t}{2}(q_0 + \Delta t p_0) \right) \right] \\
&= \left( q_0 + \Delta t \left( p_0 - \frac{\Delta t}{2}q_0 \right), p_0 - \frac{\Delta t}{2}q_0 - \frac{\Delta t}{2} \left( q_0 + \Delta t \left( p_0 - \frac{\Delta t}{2}q_0 \right) \right) \right). \tag{2.46}
\end{aligned}$$

Esta integración en el contexto de Dinámica Molecular es conocida como integración de Verlet [Rap04, Tuc10] y puede ser aplicada a cualquier sistema hamiltoniano.

Para el oscilador armónico el resultado de la integración es mostrado en la figura 2.8. Nótese la conservación de la energía para el mismo paso de tiempo que se utilizó con el integrador RK4. Es destacable el hecho de que aunque el error por paso de tiempo es mayor utilizando el integrador simpléctico respecto al RK4 ( $\mathcal{O}(\Delta t^3)$  versus  $\mathcal{O}(\Delta t^5)$ ), la característica deseable de mantener la energía conservada (o para ser más precisos, mantener su variación acotada) es lograda exclusivamente por el integrador geométrico, de ahí su importancia.

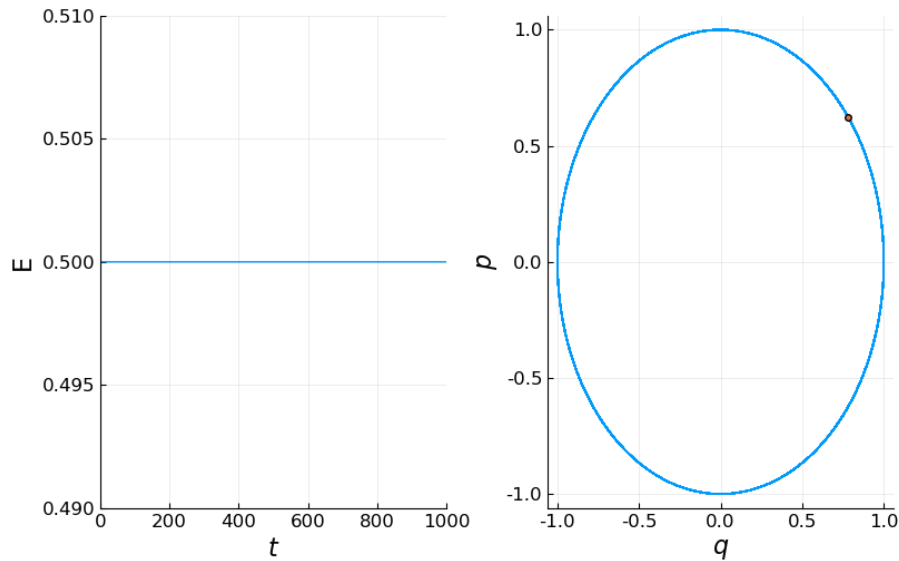


Figura 2.8 Solución numérica con el integrador geométrico simpléctico (2.46) de la dinámica hamiltoniana del oscilador armónico (2.22)–(2.23) para una condición inicial arbitraria (círculo naranja). Paso de tiempo:  $\Delta t = 0.005$ .

### 2.3. Mecánica estadística de equilibrio: dinámica y distribuciones en el espacio fase

Desde la perspectiva de la probabilidad, la teoría de la mecánica estadística de equilibrio prescribe distribuciones en el espacio fase mecánico  $\Gamma$  con coordenadas  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  que representan los sistemas mecánicos sometidos a distintas condiciones termodinámicas externas (por ejemplo, temperatura constante). Desde el punto de vista macroscópico, dado un sistema mecánico de partículas del mismo tipo se requiere el valor de tres variables (termodinámicas) para especificar su estado [Cal06, Wei09]. La elección de distintas variables conduce al concepto de *ensemble* que denota entonces las condiciones termodinámicas externas a las cuales el sistema mecánico es sometido.

Entre los ensembles de uso más común cabe destacar los siguientes tres:

- Ensemble microcanónico. Variables termodinámicas prescritas: energía interna ( $U$ ), volumen ( $V$ ), número de partículas ( $N$ ). Codifica un sistema aislado a volumen constante y con número de partículas fijo. Es el ensemble más natural desde el punto de vista mecánico, puesto que la descripción mecánica de las partículas sigue siendo hamiltoniana.
- Ensemble canónico. Variables termodinámicas prescritas: temperatura ( $T$ ), volumen ( $V$ ), número de partículas ( $N$ ). Codifica un sistema sometido a un baño térmico a volumen constante y con número de partículas fijo. Es quizás el ensemble más común desde el punto de vista experimental. Desde el punto de vista dinámico, las ecuaciones de movimiento hamiltonianas deben ser modificadas por la presencia del baño [Hün05].

- Ensemble isotérmico/isobárico. Variables termodinámicas prescritas: temperatura ( $T$ ), presión ( $P$ ), número de partículas ( $N$ ). Codifica un sistema sometido a un baño térmico con presión constante y un número de partículas fijo. Desde el punto de vista dinámico, sus ecuaciones de movimiento resultan más complicadas que las del ensemble canónico. Algunas propuestas están en [EM83, MTK94, TALR<sup>+</sup>06, SARA15].

Cada ensemble tiene asociada una distribución de probabilidad en el espacio fase, ésta es una función del Hamiltoniano del sistema mecánico. Para un sistema de  $N$  partículas el Hamiltoniano de manera general es

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\{q^1, \dots, q^{3N}\}). \quad (2.47)$$

Las distribuciones de probabilidad para los ensembles mencionados son [Tuc10]:

- Ensemble microcanónico:

$$\rho_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E). \quad (2.48)$$

Esta distribución es una delta de Dirac del Hamiltoniano; especifica el hecho de que la energía mecánica (o interna) es constante.

- Ensemble canónico:

$$\rho_{\text{cano}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T}\right)}{\mathcal{Z}}. \quad (2.49)$$

Esta distribución exponencial en el Hamiltoniano sugiere que los estados con alta energía son menos probables que aquellos con baja energía. Sin embargo, esto no es estrictamente correcto, ya que esta distribución es en las variables del espacio fase y no en la energía; para verla de manera rigurosa como una distribución en energías se requiere de un término multiplicativo  $\Omega(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$ , conocido como densidad de estados [GNS12]. El factor del denominador en la exponencial involucra la constante de Boltzmann  $k_B$  y la temperatura del termostato  $T$ . En el texto usualmente usaremos la convención  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Además la constante  $\mathcal{Z}$ , conocida como la **función de partición** es el factor de normalización de la distribución, i.e.  $\mathcal{Z} = \int \int \rho_{\text{cano}} d\mathbf{p} d\mathbf{q}$ .

- Ensemble isotérmico-isobárico:

$$\rho_{\text{iso}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{e^{-\beta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + PV(\mathbf{q})]}}{\tilde{\mathcal{Z}}}. \quad (2.50)$$

La función  $V(\mathbf{q})$  es el volumen del sistema, mientras que  $P$  designa la presión. Del mismo modo que en el canónico, la constante  $\tilde{\mathcal{Z}}$  es el factor de normalización de la distribución.

La mecánica estadística combina adecuadamente la descripción estadística con la dinámica a través de la ecuación de Liouville [Ezr04a, Tuc10]. Ésta es una ecuación de conservación para

la medida de probabilidad asociada a un campo vectorial. Para un campo vectorial  $X$  sobre el espacio fase  $\Gamma$  el elemento de volumen natural  $dV$  está dado por la forma simpléctica (2.16) así:

$$dV_\Gamma = \omega^n = dp_1 \wedge dp_2 \cdots dp_n \wedge dq^1 \wedge \cdots dq^n. \quad (2.51)$$

Esta es una  $2n$ -forma que se usará para definir el elemento de medida como

$$d\mu := \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})dV_\Gamma, \quad (2.52)$$

siendo  $\rho$  una densidad de probabilidad.

La medida de un conjunto  $A \subseteq \Gamma$  es la integral de la  $2n$ -forma  $d\mu$  sobre  $A$ . En los casos de interés en este trabajo en los que  $\rho$  siempre es una función continua, esta integral se calcula como la integral de Riemann usual [Boo86], i.e.

$$\int_A d\mu = \int_A \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dp_1 dp_2 \cdots dp_n dq^1 \cdots dq^n \quad (2.53)$$

La ecuación de Liouville desde el punto de vista geométrico da la condición de preservación de una medida de la forma (2.52) para una dinámica determinada por un campo vectorial  $X$ , esto es:

$$\mathcal{L}_X d\mu = 0. \quad (2.54)$$

En el caso estándar de la mecánica estadística de sistemas conservativos, para el campo vectorial Hamiltoniano  $X_H$  se tiene que

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{X_H} d\mu &= \mathcal{L}_{X_H} (\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})dV_\Gamma) \\ &= (\mathcal{L}_{X_H} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}))dV_\Gamma + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})(\mathcal{L}_{X_H} dV_\Gamma) \\ &= X_H(\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}))dV_\Gamma + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})(\text{div} X_H dV_\Gamma). \end{aligned} \quad (2.55)$$

En la tercera igualdad se ha usado la siguiente identidad para una forma de volumen cualquiera:  $\mathcal{L}_X dV = (\text{div} X)dV$ , siendo  $(\text{div} X)$  la divergencia del campo  $X$  [Boo86]. Considerando la forma de las ecuaciones de Hamilton (2.18) se tiene que la divergencia del campo  $X_H$  es cero. Ahora bien, de acuerdo a la ecuación (2.55), se tiene que la ecuación de Liouville (2.54) se satisface si el campo evaluado sobre  $\rho$  es igual a cero. Se puede demostrar que la forma más general de la solución es  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$ , y así cualquier densidad de probabilidad que dependa de las variables del espacio fase exclusivamente a través del Hamiltoniano, tal como la del ensemble microcanónico (2.48) o del canónico (2.49) es compatible con la dinámica Hamiltoniana [Tuc10].

Aún cuando en el caso presentado, la ecuación de Liouville tiene una solución general,  $\rho(H)$ , la forma explícita de esta solución queda abierta. Sin embargo, la conservación de la energía como característica general de los sistemas con dinámica Hamiltoniana, i.e.  $X_H(H) = 0$ , sugiere que la distribución invariante adecuada para describir estadísticamente la dinámica es la del ensemble microcanónico, y así la solución de la ecuación de Liouville (2.54) queda especificada

como  $\rho(H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) = \delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E)$ . Como último punto en cuanto a la conexión de las dos descripciones aparece el concepto de ergodicidad.

Se dice que un sistema dinámico con distribución invariante  $\rho$  es **ergódico** si para casi cualquier condición inicial (de medida distinta de cero), y cualquier observable integrable  $A(x^1, \dots, x^m)$ , se cumple que su valor esperado calculado a partir de la dinámica en el límite que  $t \rightarrow \infty$  corresponde al calculado con la distribución invariante, esto es [PY98, OW07]

$$\bar{A} = \langle A \rangle , \quad (2.56)$$

donde

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(x^1(t), \dots, x^m(t)) dt , \quad (2.57)$$

y

$$\langle A \rangle = \int A(x^1, \dots, x^m) \rho(x^1, \dots, x^m) dx^1 \dots dx^m . \quad (2.58)$$

*A priori* no es posible saber si un sistema dinámico es ergódico. Pero puede descartarse que lo sea en el caso de que existan cantidades conservadas o puntos fijos. La ergodicidad es en cierto sentido la parte “experimental” del método que debe ser verificada numéricamente.

En términos más físicos, la ergodicidad dice que para un sistema Hamiltoniano en el equilibrio (límite  $t \rightarrow \infty$ ), es equivalente calcular los promedios con los microestados que éste visita en el tiempo a hacerlo con los microestados de un conjunto de copias del mismo sistema capturados en un instante de tiempo [Pat86].

Como ejemplo considérese el oscilador armónico analizado en la sección anterior. La distribución del microcanónico es la siguiente Delta de Dirac:

$$\rho_{\text{mc}}(q, p) = \delta \left( \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2} - E \right) , \quad (2.59)$$

que describe una distribución uniforme sobre un círculo en el espacio fase con radio  $\sqrt{2E}$ . De acuerdo a la solución exacta (ecs. (2.24)-(2.25)) la dinámica de una condición inicial arbitraria define el mismo círculo en el espacio fase. La implicación es que las dos descripciones son equivalentes y así el oscilador armónico unidimensional es ergódico.

La ergodicidad entonces implica que la distribución “empírica” obtenida a partir de la solución de las ecuaciones de Hamilton para una condición inicial arbitraria converge a la distribución teórica en el límite  $t \rightarrow \infty$ . Así, siguiendo la sección de métodos de muestreo 2.1, la convergencia entre distribuciones puede seguirse de manera cualitativa estudiando la convergencia de los histogramas a las distribuciones marginales y de manera cuantitativa estudiando la evolución de alguna distancia entre distribuciones [PB14].

Siguiendo la línea de razonamiento de esta sección, se ha justificado dinámicamente el ensemble microcanónico; sin embargo, tal como se anticipó en la introducción termodinámica de los ensembles, se espera que en presencia de un baño térmico o un pistón que module

la presión, las ecuaciones de movimiento se vean modificadas. No hay una manera única de modificar las ecuaciones de movimiento ni consenso sobre cuál representa la física adecuada del sistema. Más bien, cada método se evalúa considerando sus resultados en simulaciones. Una reseña recomendada sobre los distintos “termostatos”, o formas de modificar las ecuaciones de movimiento Hamiltonianas compatibles con el ensemble canónico es [Hün05]. Dentro de los termostatos deterministas (en contraste con los estocásticos) destaca el termostato de Nosé–Hoover [Hoo85], el cual ha marcado la pauta para la introducción de métodos más sofisticados, tanto a nivel determinista [MKT92] como estocástico [LNT09].

La construcción del termostato de Nosé–Hoover comienza por definir un espacio fase extendido  $\tilde{\Gamma} = \Gamma \times \mathbb{R}$  de dimensión  $2n + 1$ , donde la nueva dimensión está asociada al termostato. Físicamente, se supone que todos los grados de libertad del termostato se pueden codificar en una sola variable  $\zeta$  que da lugar a la siguiente dinámica (c.f. ecuaciones (2.19)–(2.20)):

$$\dot{q}^a = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a}, \quad (2.60)$$

$$\dot{p}_a = -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q^a} - \frac{\zeta p_a}{Q}, \quad (2.61)$$

$$\dot{\zeta} = \sum_{a=1}^n p_a \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a} - \frac{n}{\beta}. \quad (2.62)$$

El mecanismo de control es de tipo “feedback”: si suponemos que el Hamiltoniano es de la forma  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$ , con  $K(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n p_i^2/2m_i$ , la ecuación de movimiento para  $\zeta$  es

$$\dot{\zeta} = 2K(\mathbf{p}) - nk_B T \quad (2.63)$$

que tiene relación directa con la definición mecánica de la temperatura (en equilibrio) como [Wei09]

$$K(\mathbf{p}) = \frac{nk_B T}{2}. \quad (2.64)$$

El mecanismo de feedback garantiza que si  $2K(\mathbf{p}) > nk_B T$  entonces  $\dot{\zeta} > 0$  y  $\zeta$  actúa como un coeficiente de fricción en la ecuación de las  $p_a$ 's, reduciendo así la velocidad del sistema. Si por otra parte  $2K(\mathbf{p}) < nk_B T$  el cambio en  $\dot{\zeta}$  es negativo, induciendo un cambio de signo en  $\zeta$  que llevará a un aumento en la energía cinética del sistema. En la ecuación (2.61) el parámetro  $Q$  designa el acoplamiento del termostato al sistema. En el límite  $Q \rightarrow \infty$  la dinámica es Hamiltoniana y la ecuación para  $\zeta$  resulta desacoplada, mientras que el límite  $Q \rightarrow 0$  denota una fuerte influencia del termostato sobre el sistema. Una propiedad adicional del sistema de Nosé–Hoover es que las ecuaciones de movimiento son **reversibles en el tiempo**; esto significa que son invariantes ante la inversión temporal  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta, t) \rightarrow (\mathbf{q}, -\mathbf{p}, -\zeta, -t)$ . Esta propiedad es una justificación dinámica para el equilibrio termodinámico, que se espera tenga esta propiedad a nivel de las ecuaciones de movimiento.

Desde la perspectiva geométrica el campo de Nosé–Hoover se escribe como

$$X_{\text{NH}} = \frac{\partial H}{\partial p_a} \frac{\partial}{\partial q^a} + \left( -\frac{\partial H}{\partial q^a} - \frac{\zeta p_a}{Q} \right) \frac{\partial}{\partial p_a} + \left( p_a \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a} - \frac{n}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta}. \quad (2.65)$$

En el espacio extendido  $\tilde{\Gamma}$ , resulta natural considerar como elemento de volumen la  $(2n + 1)$ -forma  $\omega^n \wedge d\zeta$ , siendo  $d\zeta$  la forma de volumen de la recta real (asociada al grado de libertad del termostato). De este modo en coordenadas la forma de volumen es

$$dV_{\tilde{\Gamma}} = dp_1 \wedge dp_2 \cdots dp_n \wedge dq^1 \wedge \cdots dq^n \wedge d\zeta. \quad (2.66)$$

Dicho campo vectorial resulta compatible (en el sentido de la ecuación de Liouville — ver ecuación (2.69) más adelante—) con la siguiente medida

$$d\mu = \rho_{\text{cano}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f_{\text{gaussian}}(\zeta) dV_{\tilde{\Gamma}}, \quad (2.67)$$

siendo  $\rho_{\text{cano}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  la densidad de probabilidad del ensemble canónico (2.49) y  $f_{\text{gaussian}}(\zeta)$  la siguiente función:

$$f_{\text{gaussian}}(\zeta) = \left( \frac{\beta}{2\pi Q} \right)^{1/2} e^{-\beta\zeta^2/2Q}. \quad (2.68)$$

Se demostrará que la ecuación (2.54) se satisface para el campo (2.65) y la medida (2.67) mediante sustitución directa:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{X_{\text{NH}}} d\mu &= \mathcal{L}_{X_{\text{NH}}} (\rho_{\text{cano}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f_{\text{gaussian}}(\zeta) dV_{\tilde{\Gamma}}) \\ &= (X_{\text{NH}}(\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\zeta)) + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\zeta) \text{div} X_{\text{NH}}) dV_{\tilde{\Gamma}} \\ &= \left( X_{\text{NH}}(\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\zeta)) + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\zeta) \left( \frac{-n\zeta}{Q} \right) \right) dV_{\tilde{\Gamma}} \\ &= \left( -f(\zeta) \frac{\zeta p_a}{Q} \frac{\partial \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a} + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \left( p_a \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a} - \frac{n}{\beta} \right) \frac{\partial f(\zeta)}{\partial \zeta} + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\zeta) \left( \frac{-n\zeta}{Q} \right) \right) \\ &= \left( -f(\zeta) \frac{\zeta p_a}{Q} (-\beta \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a} + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) p_a \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_a} \left( \frac{-\beta\zeta}{Q} \right) f(\zeta) \right) + \\ &+ \left( -\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{n}{\beta} \left( \frac{-\beta\zeta}{Q} \right) f(\zeta) + \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\zeta) \left( \frac{-n\zeta}{Q} \right) \right) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Así, en el espacio fase mecánico  $\Gamma$  la descripción dinámica de Nosé–Hoover es compatible con la medida  $\rho_{\text{cano}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dV_{\Gamma}$ .

Las ecuaciones de Nosé–Hoover se emplean con frecuencia para simular sistemas en el ensemble canónico por las propiedades anteriormente expuestas. Conviene decir que además en sistemas mecánicos con varios grados de libertad la ergodicidad se toma como un hecho [Bal75],



puesto que la existencia de interacciones favorece la “difusión” de trayectorias en el espacio fase y en consecuencia la no-existencia de orbitas regulares o periódicas. Aún más, las simulaciones de dinámica molecular sugieren la verificación de dicha hipótesis para una gran variedad de sistemas [Rap04]. Conviene decir, sin embargo, que en sistemas con pocos grados de libertad o en algunos sistemas particulares como Fermi–Pasta–Ulam, la asunción de ergodicidad (hipótesis ergódica) no es válida y resulta un problema para la descripción dinámica correcta del ensemble [Hoo85, OW07, Moo15].

Acá se considerará el oscilador armónico termostatado y se demostrará que bajo el esquema de Nosé–Hoover el sistema dinámico resultante no es ergódico (para un valor del parámetro  $Q$ ). Reemplazando el Hamiltoniano (2.21) en (2.60)–(2.62), las ecuaciones de movimiento son

$$\dot{q} = p, \quad (2.70)$$

$$\dot{p} = -q - \frac{\zeta p}{Q}, \quad (2.71)$$

$$\dot{\zeta} = p^2 - \frac{1}{\beta}. \quad (2.72)$$

El experimento consiste en integrar dicho sistema utilizando un integrador estándar (la integración geométrica de este sistema se explorará en la tesis pero se sabe que la no ergodicidad de este caso no es debida al integrador) y observar las trayectorias típicas y las distribuciones marginales (2.67). La distancia de Hellinger no será necesaria puesto que estos tests cualitativos que son más débiles dan un resultado negativo. La figura 2.9 presenta la solución de las ecuaciones de movimiento para una condición inicial muestreada de la distribución de equilibrio  $\rho_{\text{cano}}(q, p)f(\zeta)$ . Como se ve, la órbita parece encerrada en una superficie y como consecuencia el espacio fase no es explorado por la trayectoria conforme pasa el tiempo de acuerdo a la distribución esperada. Esto se confirma con los histogramas de las distribuciones marginales de la figura 2.10.

Dado un sistema dinámico, la demostración analítica de su ergodicidad es un trabajo no-trivial que solo ha podido realizarse en ciertos casos particulares (por ejemplo, el gas de esferas duras [Sim04]). En el contexto de sistemas termostatados, además de los criterios mencionados para estudiar la ergodicidad, se verifica que las trayectorias que se originan en cualquier región del espacio fase tienen las mismas propiedades caóticas (en particular, el mismo exponente de Lyapunov) [HSH16, HH16].

## 2.4. Dinámica molecular y fluido de Lennard-Jones

La dinámica molecular es una de las herramientas disponibles más flexible y popular para explorar la estructura, las propiedades termodinámicas y la dinámica de un sistema (molecular) de partículas [AT89, FS96, Rap04, LM15]. Ésta permite desarrollar predicciones cuantitativas de la forma molecular, de la frecuencia relativa de una conformación molecular respecto a

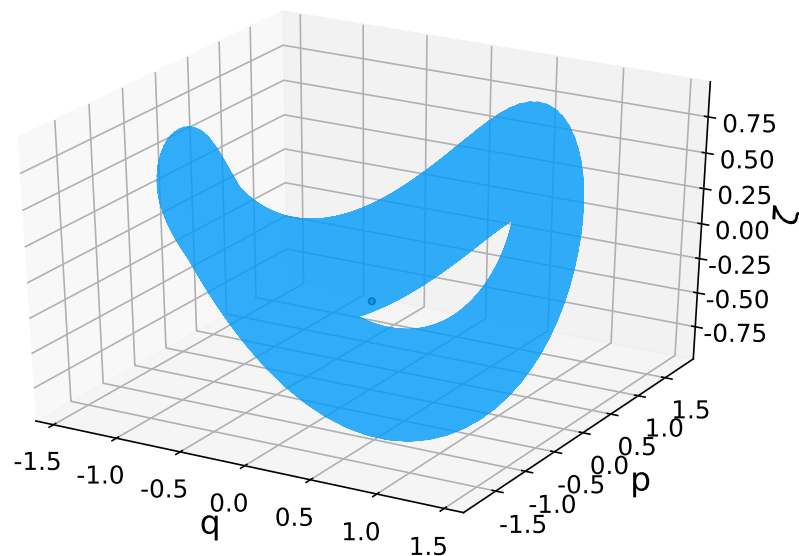


Figura 2.9 Solución numérica con el integrador RK4 de la dinámica de Nosé–Hoover para el oscilador armónico (2.70)–(2.72) para una condición inicial muestreada de la distribución de equilibrio (círculo). Parámetros:  $\Delta t = 0.005$ ,  $Q = 1$ ,  $\beta = 1$ ,  $t = 1000$ .

otra o del comportamiento del sistema bajo ciertas restricciones termodinámicas. La dinámica molecular se basa en la integración de ecuaciones de movimiento diseñadas para representar adecuadamente el sistema molecular bajo las constricciones físicas impuestas [LM15].

Un elemento clave en la simulación de sistemas moleculares es el potencial de interacción. Éste es característico de cada sistema y en principio debe obtenerse a partir de cálculos cuánticos del sistema de partículas a simular. Dado que el sistema molecular en cada paso de tiempo presenta una configuración distinta, para cada paso se requiere el cálculo del potencial de interacción. Esta manera de considerar la construcción del potencial de interacción de un sistema molecular, si bien resulta costosa, es satisfactoria en términos de la física del sistema. La técnica que combina dinámica molecular con el cálculo cuántico del potencial de interacción se conoce como dinámica molecular *ab initio* [MH09].

Una manera menos costosa pero igualmente menos precisa de simular los sistemas moleculares es a través de potenciales predefinidos con parámetros libres, donde los parámetros se ajustan según la naturaleza del sistema. De este modo se concibe a una molécula como un conjunto de partículas que se comportan clásicamente, unidas mediante potenciales de “enlace”, mientras que la interacción entre moléculas se da a través de otro tipo de potenciales de “no-enlace”. Ésta manera de simular los sistemas moleculares se conoce como dinámica molecular *clásica* o *mecánica molecular* [RC97]. Cabe decir que los parámetros regularmente son ajustados a través de cálculos cuánticos; sin embargo, una vez estos son obtenidos se suponen constantes para un sistema molecular dado [RC97, Lew16].

Desde el punto de vista de la dinámica molecular clásica, los gases nobles son simulados adecuadamente mediante un potencial de no-enlace. El potencial de Lennard-Jones es el modelo

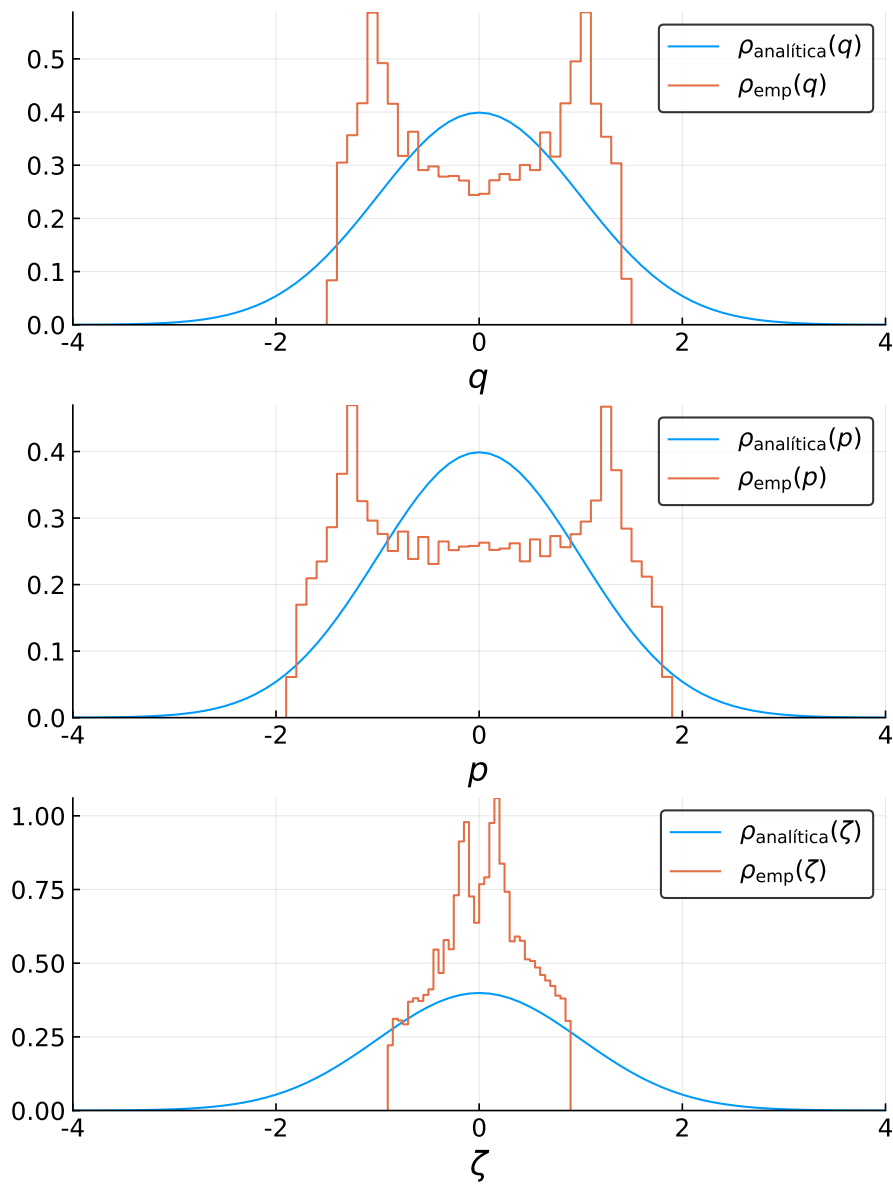


Figura 2.10 Histogramas empíricos (o experimentales) de la trayectoria obtenida en la figura 2.9 (para un tiempo más largo,  $t = 10000$ ) comparados con las distribuciones analíticas obtenidas a partir de (2.67).

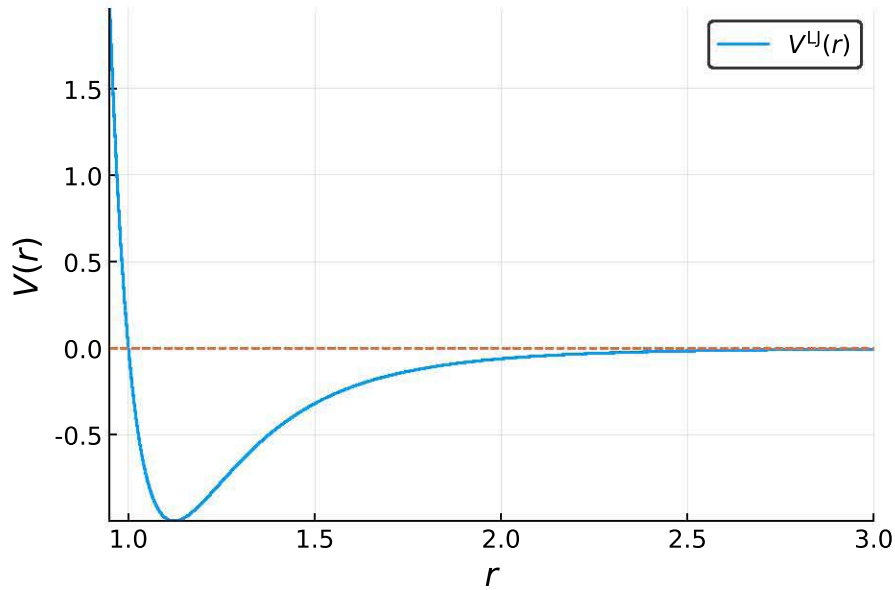


Figura 2.11 Potencial de Lennard-Jones para los parámetros  $\sigma = 1$ ,  $\epsilon = 1$  (c.f. ecuación (2.73)). La línea punteada representa el cero del potencial.

estándar para la interacción de dos átomos no polares no enlazados (ver figura 2.11) [Rap04]. Para un sistema de  $N$  partículas (átomos), dicho potencial entre pares va como

$$V^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.73)$$

donde  $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$  es la distancia entre pares, con  $\mathbf{r}_i$  el vector desplazamiento asociado a la partícula  $i$ . Físicamente, este potencial representa la interacción entre dos átomos de capa llena. El término que decae como  $r^{-12}$  es el término de repulsión a distancias cortas debido al traslape de los orbitales electrónicos, mientras que el término que va como  $r^{-6}$  es el término de atracción a largo alcance que describe las fuerzas de van der Waals [Nau08]. Además, el parámetro  $\epsilon$  gobierna la fuerza de la interacción, mientras que  $\sigma$  define la escala de longitud.

Por la forma del potencial, evaluar el mismo para cada par de partículas muy alejadas entre sí contribuye poco a la energía total del sistema y aumenta el costo computacional del método. Conviene así truncar el potencial después de una distancia umbral para hacer las simulaciones<sup>4</sup>. En dinámica molecular se suele usar un potencial truncado y desplazado de la forma [AT89, FS96, Sad02]

$$V^{\text{tr}}(r) = \begin{cases} V(r) - V(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (2.74)$$

<sup>4</sup>En general, para aquellos sistemas que no presentan interacciones de largo alcance (potencial entre pares que decae más rápidamente que  $r^{-3}$  [FS96] en 3D) el potencial es truncado.

La distancia  $r_c$  se conoce como distancia de corte. Es importante el término de desplazamiento y no solo trunca el potencial para evitar una discontinuidad del mismo. Sin embargo, esto no es suficiente para evitar inestabilidades numéricas, puesto que la fuerza (derivada del potencial) presenta una discontinuidad en  $r_c$ . Para evitar esto se introduce un término lineal adicional que corrige dicha discontinuidad; este potencial se conoce como desplazado en la fuerza (“shifted–force” potential en inglés [AT89]) y se calcula como

$$V^{\text{sf}}(r) = \begin{cases} V(r) - V(r_c) - V'(r)|_{r=r_c}(r - r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (2.75)$$

En el caso de interés usualmente se considera  $r_c = 2.5\sigma$  [FS96]. En este trabajo, el sistema Hamiltoniano de  $N$  partículas en 3 dimensiones con potencial de interacción (2.73) truncado siguiendo (2.75) se designará como *fluido de Lennard-Jones* y será el sistema “molecular” con el que se ilustrarán las ideas y los métodos desarrollados en este trabajo.

Ahora bien, para especificar los detalles de una simulación conviene hacer una breve discusión sobre unidades reducidas. Entendiendo que los parámetros de la simulación deben corresponder a una situación realista y que a su vez el manejo de unidades “naturales” (segundos, metros, kilogramos) posee un error significativo cuando se trabaja directamente en la computadora (dado que los procesos de interés ocurren en femtosegundos o en escalas de Angstroms), existe una manera ingeniosa de cambiar unidades. Las nuevas unidades se conocen como unidades reducidas y se fijan comúnmente a partir de los parámetros del potencial.

En el caso del potencial (2.75), los parámetros son  $\epsilon$  y  $\sigma$ . Estos tienen un valor en unidades del sistema internacional según el sistema que están describiendo; por ejemplo, en el caso del Argón, se tiene que  $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$  metros y  $\epsilon/k_B = 119.8$  Kelvin, siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann [Rap04]. En la práctica, estos valores se hacen igual a 1 y el resto de cantidades termodinámicas se escriben como función relativa de éstas. Además de los parámetros del potencial, la masa de las partículas  $m$  (en el caso considerado todas tienen la misma masa) es otra cantidad fundamental. De esta manera, el resto de unidades se escribe como función de estas tres y demás constantes tales como la constante de Boltzmann. A modo de ejemplo, la unidad reducida de tiempo es

$$\sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}, \quad (2.76)$$

que en el sistema internacional corresponde a 2.16 picosegundos. De este modo un paso de tiempo de integración de  $\Delta t^* = 0.005$  corresponde aproximadamente a 10.8 femtosegundos. Se designarán las unidades reducidas con el superíndice \*. En la tabla 2.1 se presentan las cantidades reducidas más importantes para dinámica molecular.

Otra ventaja, muy relevante. de introducir unidades reducidas reside en lo que se conoce como la ley de estados correspondientes [FS96, Wei09]. Ésta nos dice que todos los fluidos cuando se comparan a la misma temperatura y presión reducida tienen el mismo factor de compresibilidad y se desvían del comportamiento ideal al mismo grado. Experimentalmente,

$U^* = U\epsilon^{-1}$
$P^* = P\sigma^3\epsilon^{-1}$
$\rho^* = \rho\sigma^3$
$T^* = k_B T\epsilon^{-1}$

Cuadro 2.1 Cantidades termodinámicas en unidades reducidas [FS96].

esta ley fue estudiada por Guggenheim [Gug45], quien concluyó que es válida para varias sustancias en estado líquido y gaseoso. Por consiguiente, implica que la misma combinación de parámetros en una simulación pueda ser válida para dos sistemas físicos de naturaleza diferente. Para ser concretos, la misma simulación de un modelo de Lennard-Jones a  $\rho^* = 0.5$  y  $T^* = 0.5$  sirve para estudiar el Argón a 60 Kelvin y una densidad de  $840 \text{ kg/m}^3$  y el Xenón a 112 Kelvin y una densidad de  $1617 \text{ kg/m}^3$  (ejemplo tomado de [FS96]).

Finalmente, conviene hablar de las condiciones de frontera. La simulación del seno del fluido es comúnmente realizada mediante el empleo de condiciones de frontera periódicas. De este modo se atenúan los efectos de frontera debidos al pequeño número de partículas considerado. El volumen que contiene  $N$  partículas es considerado como la celda primitiva de un arreglo periódico infinito de celdas idénticas (figura 2.12), donde las partículas de una celda interactúan con la imagen más cercana de la otra partícula vía el potencial de interacción. Como en los sistemas físicos, la orientación y forma de la celda primitiva determinan las propiedades del modelo bajo estudio.

Para ilustrar algunos de los conceptos desarrollados en este capítulo se integrarán las ecuaciones de movimiento Hamiltonianas para un sistema de 256 partículas que simulan el gas de Argón. En ausencia de fuerzas externas, este sistema se corresponde termodinámicamente con un sistema aislado y estadísticamente con la función de distribución (2.48). Se espera entonces que la integración de las ecuaciones de movimiento preserve (idealmente) o no presente desviaciones sistemáticas de la energía (en la práctica). Aunque Hamiltoniano y en esencia un sistema dinámico del mismo tipo que el oscilador armónico considerado en la sección (2.2), el análisis de la dinámica de este tipo de sistemas considera cierto tipo de observables globales más que el seguimiento de las trayectorias de cada una de las partículas. En la figura 2.13 se muestra la evolución de la energía cinética, potencial y total para este sistema usando el integrador geométrico Verlet (ver ecuación (2.77) más adelante).

La figura ilustra que el equilibrio (observables fluctuando alrededor de un valor medio) se alcanza rápidamente para la configuración inicial escogida. A diferencia del ejemplo del oscilador armónico, donde la condición inicial era prácticamente irrelevante en dinámica molecular juega un papel relevante puesto que puede favorecer el proceso hacia el equilibrio, alcanzando este estado en un período menor de tiempo. Los pasos de una simulación cualquiera en el esemble microcanónico, con ciertos detalles adaptados a la simulación presentada se resumen a continuación:

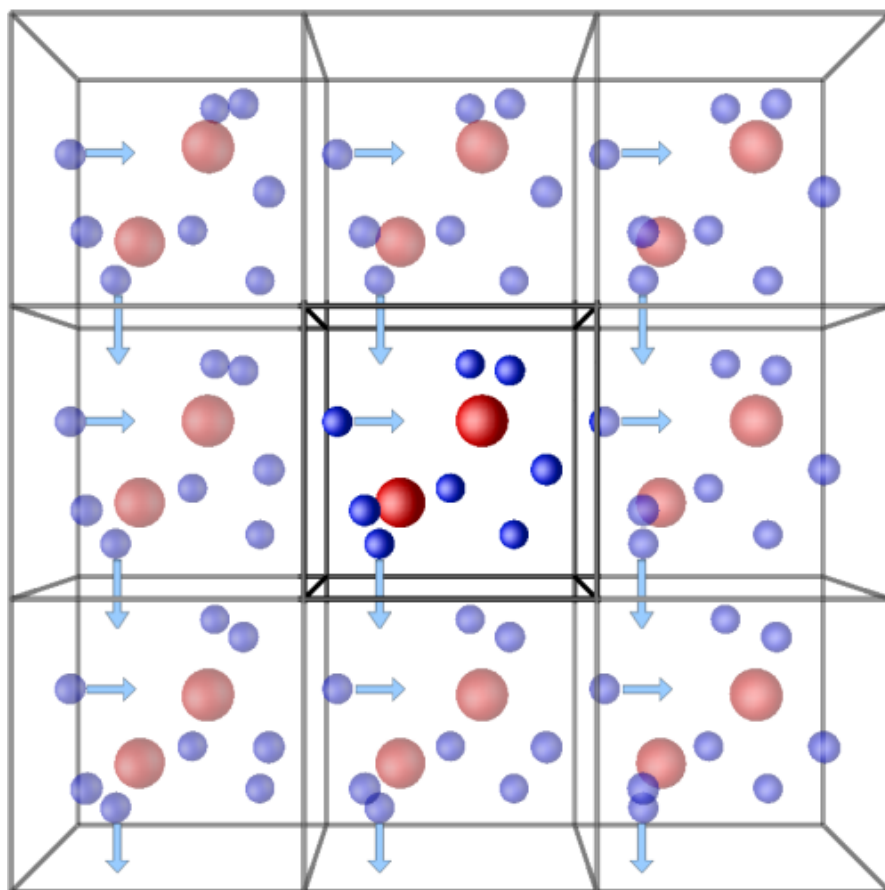


Figura 2.12 Representación de las condiciones de frontera periódicas; se resalta una celda primitiva (imagen tomada de <http://isaacs.sourceforge.net/phys/pbc.html>).

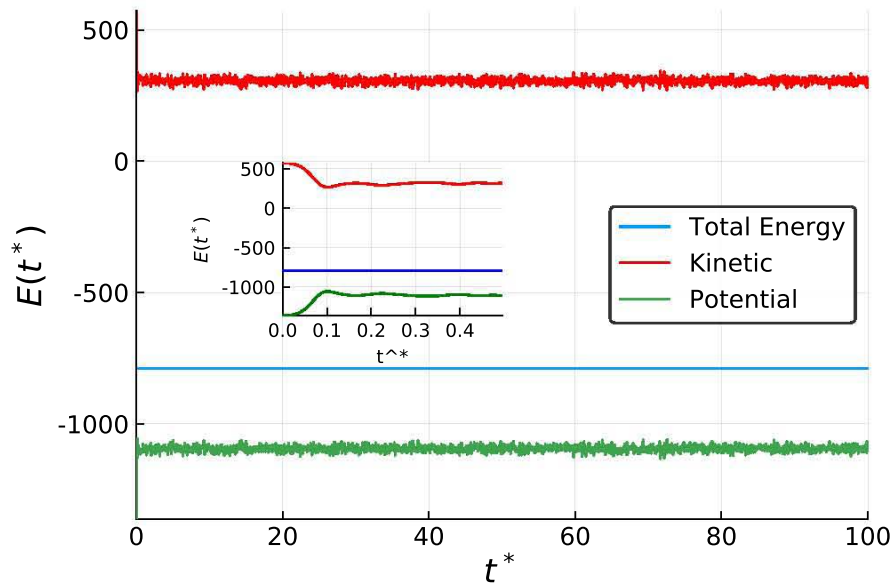


Figura 2.13 Integración geométrica del fluido de Lennard-Jones para  $N = 256$  partículas. La configuración inicial es de 64 celdas unitarias cúbicas centradas en las caras (4 átomos por celda). Densidad reducida ( $\rho^*$ ): 0.8, paso de tiempo ( $\Delta t^*$ ): 0.005. Temperatura inicial:  $T^* = 1.5$ . Inset: evolución a tiempos cortos de los observables de interés. La energía total es conservada dentro de un margen de 0.06 % error.

**Fig. 3.2** *Left* Illustration of a unit cell for a face centered cubic lattice. Unit cell atoms illustrated in blue and the base position of other cells shown in red. *Right* A system consisting of  $10 \times 10 \times 10$  unit cells.

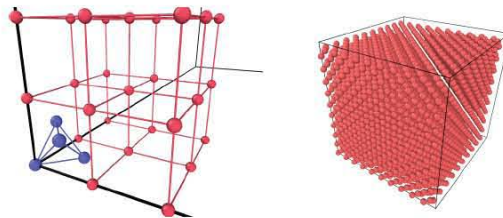


Figura 2.14 Celda primitiva de 1000 celdas unitarias, con cada una cúbica centrada en las caras (imagen tomada de las notas de dinámica molecular en <http://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/FYS4460/v17/notes/md-2016-matlab.pdf>).



- **Inicialización.** Se establece la configuración inicial: es decir se especifican las posiciones  $q_i(t_0)$  y momentos  $p_i(t_0)$  de cada una de las partículas al tiempo inicial  $t_0$ . Las posiciones se generan a partir de algún sistema cristalino, que formará la celda unitaria. Esta celda se replica por medio de una translación en todas las direcciones para formar una celda primitiva (figura 2.14). Las componentes de los momentos o velocidades (masa reducida igual a 1) se generan a partir de una distribución uniforme que garantice que la velocidad del centro de masa sea igual a 0 y que la energía cinética inicial esté definida por una temperatura arbitraria vía la relación (2.64) para un número de grados de libertad  $3(N - 1)$  debida a la restricción sobre el centro de masa.
- **Integración.** Por cada paso de tiempo  $\Delta t^* = \tau$  se integran las ecuaciones Hamiltonianas de movimiento (2.19)–(2.20) usando un integrador simpléctico (preferiblemente). En este caso se ha usado el algoritmo de Verlet, que consiste en la composición de Trotter simétrica para el flujo de posiciones y momentos para un sistema de  $N$  partículas (c.f. ecuación (2.46)). Considerando el Hamiltoniano (2.47) y la definición  $F_i = -\frac{\partial V}{\partial q^i}$ , el flujo consiste en la siguiente operación:

$$\phi_{\text{Verlet}}(\tau) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i + \frac{\tau}{m_i} \left( p_i + \frac{\tau}{2} F_i(\mathbf{q}) \right) \\ p_i + \frac{\tau}{2} F_i(\mathbf{q}) + \frac{\tau}{2} F_i(\tilde{\mathbf{q}}) \end{pmatrix}, \quad (2.77)$$

siendo  $\tilde{\mathbf{q}} = \mathbf{q} + \frac{\tau}{m} (\mathbf{p} + \frac{\tau}{2} \mathbf{F}(\mathbf{q}))$  el valor de las posiciones al final de la evolución; y con el índice  $i$  aplicado a cada componente de la posición o velocidad de las partículas del sistema.

- **Medición.** Por cada paso de tiempo  $\Delta t^* = \tau$  se mide la energía cinética del sistema,  $K^* = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2$ , y la energía potencial,  $U^* = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V^{\text{sf}}(r_{ij})$ . También otros observables de interés pueden ser medidos en este paso.
- **Terminación.** Los dos pasos anteriores se repiten por  $t/\Delta t^*$  ciclos, siendo  $t$  el tiempo total de integración.

Uno de los logros de esta tesis es adaptar este algoritmo para simulaciones en el ensemble canónico, con un tipo especial de integrador geométrico.

# Capítulo 3

## Resultados analíticos

Esta tesis tiene como fundamentos ciertas ideas y métodos de geometría diferencial. Ésta es un área de las matemáticas poco explorada en la comunidad química pero necesaria para una comprensión fundamental de las teorías físicas modernas <sup>1</sup> [Sch80]. En este trabajo se considerará la variedad diferenciable más simple de dimensión  $m$ , que es  $\mathbb{R}^m$ ; esto simplificará el desarrollo de los conceptos y hará directa la conexión con los métodos del cálculo y el análisis estándar. Una introducción a los conceptos necesarios de geometría diferencial está en el apéndice A.

La primera parte de este capítulo introduce los elementos necesarios para definir las variedades de contacto, los flujos Hamiltonianos de contacto y sus propiedades. Además introduce un nuevo resultado que es la solución de la ecuación de Liouville para los campos vectoriales Hamiltonianos de contacto. En la segunda parte se diseña el método por el cual se usa la medida invariante solución de la ecuación de Liouville para muestrear distribuciones de probabilidad. Posteriormente, se simplifican las ecuaciones de movimiento del método generado, dando como resultado un método ya conocido en la literatura como *Density Dynamics* [FN02]. De esta manera se le da una base geométrica a dicho método. Además se deducen las ecuaciones de movimiento para simular sistemas mecánicos en el ensemble canónico dentro de este esquema, junto con la medida invariante asociada y la cantidad conservada.

### 3.1. Estructura de contacto

La geometría de contacto es la rama de las matemáticas encargada de estudiar las variedades con estructura de contacto [Gei08]. Se considera que una variedad  $\mathcal{T}$  de dimensión impar  $(2n + 1)$  tiene una estructura de contacto si está dotada de una 1-forma  $\eta$  que satisface la

---

<sup>1</sup>Algunas referencias en el área de la química a la geometría diferencial pueden encontrarse en la teoría cuántica de átomos en moléculas, ver por ejemplo [Pop96].

siguiente condición: <sup>2</sup>

$$\eta \wedge (d\eta)^n \neq 0, \quad (3.1)$$

conocida como condición de máxima no-integrabilidad [Gei08]. La ecuación (3.1) define una  $(2n + 1)$ -forma, que resulta ser la forma de volumen canónica de  $\mathcal{T}$ .

Para la siguiente introducción a los objetos geométricos de las variedades de contacto se sigue principalmente [BCT17]. Considérese un campo vectorial  $X \in T\mathcal{T}$ . Se dice que  $X$  es un *campo de contacto* si satisface que

$$\mathcal{L}_X \eta = \lambda \eta, \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es una función escalar  $\lambda : \mathcal{T} \rightarrow \mathbb{R}$  y  $\mathcal{L}_X$  indica la derivada de Lie respecto al campo  $X$ . Es decir, la 1-forma de contacto es reescalada a lo largo de la evolución inducida por el campo. Además, un campo de contacto  $X_h$ , se dice que es hamiltoniano si satisface que

$$\eta(X_h) = -h, \quad (3.3)$$

donde  $h$  es una función diferenciable,  $h : \mathcal{T} \rightarrow \mathbb{R}$ , llamada hamiltoniano de contacto [BLMN15, BT15]. Para  $X_h$ , la función  $\lambda$  en la ecuación (3.2) queda fijada automáticamente así:

$$X = X_h \rightarrow \mathcal{L}_{X_h} \eta = \xi(h)\eta, \quad (3.4)$$

donde  $\xi$  es el campo vectorial de Reeb que satisface las siguientes propiedades

$$\eta(\xi) = 1 \quad , \quad d\eta(\xi, \cdot) = 0. \quad (3.5)$$

Nótese que todas las definiciones están atravesadas por la 1-forma de contacto  $\eta$ , pues ésta es la que dota de estructura a la variedad  $\mathcal{T}$ .

Finalmente, la derivada direccional de la función hamiltoniana en la dirección de  $X_h$  satisface [BLMN15]

$$\mathcal{L}_{X_h} h = X_h(h) = h\xi(h). \quad (3.6)$$

Ésta es una de las principales diferencias con el caso análogo simpléctico que describe la estructura geométrica de los sistemas mecánicos conservativos (ver siguiente sección). En ese caso se cumple que la función hamiltoniana (energía) es conservada a lo largo del flujo hamiltoniano [Arn89, GPS14]. Finalmente, y considerando su uso posterior, se calcula la

---

<sup>2</sup>Esta condición no es la manera más general para definir las variedades de contacto. La forma más general es en términos de distribuciones sobre el haz tangente. Una variedad de contacto  $\mathcal{T}$  está caracterizada por una distribución  $D \subset T\mathcal{T}$  que localmente es el *kernel* de una 1-forma  $\tilde{\eta}$ ; si sucede que globalmente la distribución queda especificada a través de una única  $\eta$ , entonces se recupera la definición presentada en el texto. En el apéndice A se dan más detalles de la construcción general.

derivada de Lie del elemento de volumen  $dV := \eta \wedge (d\eta)^n$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_{X_h} dV &= \mathcal{L}_{X_h} (\eta \wedge (d\eta)^n) \\
&= \mathcal{L}_{X_h} \eta \wedge (d\eta)^n + \eta \wedge \mathcal{L}_{X_h} (d\eta)^n \\
&= \xi(h) \eta \wedge (d\eta)^n + \eta \wedge \mathcal{L}_{X_h} (d\eta \wedge (d\eta)^{n-1}) \\
&= \xi(h) \eta \wedge (d\eta)^n + \xi(h) \eta \wedge d\eta \wedge (d\eta)^{n-1} + \eta \wedge d\eta \wedge \mathcal{L}_{X_h} (d\eta)^{n-1} \\
&= 2\xi(h) \eta \wedge (d\eta)^n + \eta \wedge d\eta \wedge \mathcal{L}_{X_h} (d\eta)^{n-1} \\
&= \dots \\
&= (n+1) \xi(h) \eta \wedge (d\eta)^n \\
&= (n+1) \xi(h) dV
\end{aligned} \tag{3.7}$$

El cálculo anterior implica que la divergencia del campo vectorial hamiltoniano  $X_h$  es <sup>3</sup>

$$\operatorname{div} X_h = (n+1) \xi(h). \tag{3.8}$$

Recapitulando, se han introducido los principales elementos asociados a las variedades de contacto. Se tiene que la dimensión de éstas es impar y que están caracterizadas por una 1-forma de contacto que define una forma de volumen. Además, se introducen los campos Hamiltonianos de contacto y se ve que se caracterizan por su forma de reescalar la 1-forma a lo largo de su flujo; en particular, el factor de escala es el campo de Reeb aplicado a la función hamiltoniana de contacto.

Todo el desarrollo anterior se ha hecho sin necesidad de introducir coordenadas. Ahora se hará en coordenadas. Para esto considérese la variedad de contacto más simple,  $\mathbb{R}^{2n+1}$ . Por el teorema de Darboux existe el siguiente conjunto de coordenadas:  $\{q^a, p_a, \zeta\}$ , con  $a = 1, \dots, n$ , en el que la 1-forma de contacto se escribe como [Gei06, BCT17]

$$\eta = d\zeta - p_a dq^a. \tag{3.9}$$

En la expresión anterior la convención de suma de Einstein ha sido utilizada. Es decir, cada vez que aparezcan dos índices iguales, uno superior y uno inferior, se suma sobre el índice. En estas coordenadas la forma de volumen (3.1) es

$$dV = \eta \wedge (d\eta)^n = d\zeta \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n \wedge dq^1 \wedge \dots \wedge dq^n. \tag{3.10}$$

El campo hamiltoniano  $X_h$  definido por (3.3) queda como

$$X_h = \frac{\partial h}{\partial p_a} \partial_{q_a} + \left( -\frac{\partial h}{\partial q_a} - p_a \frac{\partial h}{\partial \zeta} \right) \partial_{p_a} + \left( p_a \frac{\partial h}{\partial p_a} - h \right) \partial_{\zeta}, \tag{3.11}$$

<sup>3</sup> Recuérdese que dado un campo vectorial arbitrario  $Y$  sobre una variedad con elemento de volumen  $\Omega$ , la divergencia del campo ( $\operatorname{div} Y$ ) satisface la igualdad [Fec06]  $\mathcal{L}_Y \Omega = (\operatorname{div} Y) \Omega$ .

donde  $h = h(q^a, p_a, \zeta)$  es el hamiltoniano de contacto y  $\partial_r$  denota el vector tangente en la dirección  $r$ . Así, el sistema dinámico asociado a  $X_h$  es

$$\dot{q}^a = \frac{\partial h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a}, \quad (3.12)$$

$$\dot{p}_a = -\frac{\partial h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial q^a} - \frac{\partial h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta} p_a, \quad (3.13)$$

$$\dot{\zeta} = p_a \frac{\partial h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a} - h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta), \quad (3.14)$$

con  $\mathbf{p} = \{p_1, \dots, p_n\}$  y  $\mathbf{q} = \{q^1, \dots, q^n\}$ . Finalmente el campo de Reeb está asociado a la dirección vertical (ver apéndice A); esto es

$$\xi = \frac{\partial}{\partial \zeta}. \quad (3.15)$$

### 3.1.1. Teorema de Liouville en sistemas de contacto

En general, dado un sistema dinámico caracterizado por una variedad  $\mathcal{M}$  y un campo vectorial  $X$ , el elemento de medida  $d\mu$  (independiente del tiempo) es conservado si [Ste80, Ezz04b]

$$\mathcal{L}_X d\mu = 0. \quad (3.16)$$

Esta condición para una medida de la forma  $d\mu = \rho dV$ , siendo  $dV$  el elemento de volumen “natural” de la variedad  $\mathcal{M}$  deriva en la ecuación de Liouville generalizada [Ezz04b]. Sustituyendo  $\rho dV$  en (3.16), se obtiene

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_X(\rho dV) &= (\mathcal{L}_X \rho) dV + \rho (\mathcal{L}_X dV) \\ &= [X(\rho) + \rho(\operatorname{div} X)] dV = 0. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Es claro que la medida es conservada si

$$X(\rho) + \rho(\operatorname{div} X) = 0, \quad (3.18)$$

que es la ecuación generalizada para  $\rho$ .

En el caso de la dinámica hamiltoniana ( $X_h$ ) sobre una variedad de contacto la única solución de esta ecuación, para un ansatz de la forma  $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta) = \rho(h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta))$ , es [BT15]

$$d\mu_{\text{contact}} = \frac{h^{-(n+1)}}{\mathcal{Z}} dq^1 \wedge \dots \wedge dq^n \wedge dp_1 \wedge \dots \wedge dp_n \wedge d\zeta \quad (3.19)$$

$$= \frac{h^{-(n+1)}}{\mathcal{Z}} dV, \quad (3.20)$$

donde  $\mathcal{Z}$  una constante de normalización. Nótese que contrario al caso simpléctico, no basta con que  $\rho$  sea una función general de  $h$  para que sea solución de (3.18). Mas existe una forma funcional particular que la satisface. Para probar esto, se verificará la condición (3.18):

$$\begin{aligned} X_h(\rho) + \rho(\operatorname{div} X_h) &= \frac{1}{\mathcal{Z}} [X_h(h^{-(n+1)}) + h^{-(n+1)}(\xi(h)(n+1)] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} [-(n+1)h^{-(n+2)}X_h(h) + h^{-(n+1)}(\xi(h)(n+1)] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} [-(n+1)h^{-(n+1)}\xi(h) + h^{-(n+1)}(\xi(h)(n+1)] = 0. \end{aligned} \quad (3.21)$$

En la primera igualdad se ha usado la divergencia (3.8), mientras que en la última línea se ha utilizado la ecuación (3.6). Así, la medida (3.20) es invariante ante el flujo hamiltoniano de contacto.

Este resultado abre el camino para el estudio de la mecánica estadística de sistemas mecánicos “modificados”, en el sentido de que siguen una dinámica hamiltoniana de contacto. Aún más y como se verá en los siguientes capítulos, la existencia de la medida invariante (3.20) asociada con la dinámica (3.12)–(3.14) permite el diseño de un método determinista de muestreo de distribuciones multivariadas.

## 3.2. Realización determinista de ensembles vía geometría de contacto

Considérese  $\mathbb{R}^m$  con una densidad de probabilidad multidimensional  $\rho(x^1, \dots, x^m)$  definida. La medida asociada es

$$d\mu = \rho(x^1, \dots, x^m) dx^1 \wedge \dots \wedge dx^m. \quad (3.22)$$

Si  $m$  es impar, entonces la medida (3.22) bien puede ser el elemento de volumen natural de una variedad de contacto. Si se exige además que ésta sea invariante ante un flujo hamiltoniano, entonces podemos igualar (3.20) con (3.22) y resolver el valor de  $h$  asociado a  $\rho$ . De este modo encontramos la siguiente relación:

$$\rho(x^1, \dots, x^m) = \frac{h^{-(m+1)/2}}{\mathcal{Z}}. \quad (3.23)$$

Dado que  $\mathcal{Z}$  es una constante, puede ser igualada a 1 si la normalización es tomada en cuenta como parte de  $h$ . Resolviendo para  $h$  se tiene que

$$h(x^1, \dots, x^m) = \rho(x^1, \dots, x^m)^{\frac{-2}{(m+1)}}, \quad (3.24)$$

y de este modo se ha encontrado el hamiltoniano generador de la dinámica que preserva la medida arbitraria (3.22). Es decir, para una distribución arbitraria en un espacio de dimensión impar  $m$ , la elección del hamiltoniano de contacto como (3.24) genera un sistema dinámico

vía (3.12)–(3.14) tal que la densidad de probabilidad invariante de ese sistema se corresponde con la densidad  $\rho$ . Para la aplicación del método es necesario identificar una de las coordenadas con  $\zeta$  y las  $m - 1$  restantes con pares  $(q^i, p_i)$ . Las ecuaciones de movimiento toman una forma relativamente simple si se expresan en términos de la función entropía de la distribución, ésta es [Ama16]:

$$\Theta(x^1, \dots, x^m) = -\ln \rho(x^1, \dots, x^m). \quad (3.25)$$

Considerando (3.24) se tiene que  $h = e^{\frac{2\Theta}{m+1}}$  y las ecuaciones de movimiento son

$$\dot{q}^a = \frac{2h}{m+1} \left( \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a} \right), \quad (3.26)$$

$$\dot{p}_a = \frac{2h}{m+1} \left( -\frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial q^a} - \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta} p_a \right), \quad (3.27)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{2h}{m+1} \left( p_a \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a} - \frac{m+1}{2} \right), \quad (3.28)$$

En el caso de que  $m$  sea par, se considera  $\mathbb{R}^m$  como subespacio de  $\mathbb{R}^{m+1}$  de dimensión impar, con densidad de probabilidad total  $\tilde{\rho} = \rho(q^1, \dots, q^{m/2}, p_1, \dots, p_{m/2})f(\zeta)$ , siendo  $f$  una distribución univariada. Siguiendo el mismo procedimiento se encuentra el hamiltoniano de contacto correspondiente  $h = \tilde{\rho}^{\frac{-2}{m+1}}$ , y así en el subespacio de interés la densidad de probabilidad invariante es la deseada.

El sistema de ecuaciones (3.26)–(3.28) en esta sección se ha denominado *Contact Density Dynamics* [BT16], puesto que su objetivo es generar dinámicamente densidades de probabilidad y está basado en la geometría de contacto. Además va en la misma dirección del método *Density Dynamics* [FN02], que será considerado en la sección 3.3.

### 3.2.1. Ensemble canónico

Considérese el espacio  $\mathbb{R}^{2n+1}$  descrito con coordenadas  $(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)$ . Sea  $\rho_t(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  una distribución multivariada en  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{q}$  que pretende ser muestreada (siendo  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{q}$  vectores de dimensión  $n$ ). De acuerdo a lo visto en la subsección anterior, una correcta elección del hamiltoniano de contacto permitirá lograr este cometido. La elección adecuada siguiendo la ecuación (3.24) y considerando que en este caso  $m = 2n + 1$  es:

$$h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)^{-\frac{1}{n+1}} = [\rho_t(\mathbf{p}, \mathbf{q})f(\zeta)]^{-\frac{1}{n+1}}, \quad (3.29)$$

siendo  $f(\zeta)$  una distribución univariada.

Una forma particular para  $\rho_t$  motivada por la mecánica estadística y corresponde a un sistema mecánico (Hamiltoniano) en el ensemble canónico. En equilibrio este sistema presenta la distribución de Gibbs  $\rho_t(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{\mathcal{Z}}$ , siendo  $\beta = 1/k_B T$  como es usual (ver sección 2.3).

Con esto, el sistema hamiltoniano de contacto asociado (3.26)–(3.28) resulta ser

$$\dot{q}_i = \frac{\beta h}{n+1} \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (3.30)$$

$$\dot{p}_i = \frac{\beta h}{n+1} \left( -\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{p_i}{\beta} \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} \right), \quad (3.31)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\beta h}{n+1} \left( -\sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{n+1}{\beta} \right). \quad (3.32)$$

Dada una  $f(\zeta)$  y un hamiltoniano mecánico  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ , la solución de estas ecuaciones de movimiento proveerá un muestreo de la distribución  $\tilde{\rho} = \frac{e^{-\beta H}}{\mathcal{Z}} f$ . De acuerdo a la ecuación (3.29) no existen valores simultáneos de  $(\mathbf{p}^*, \mathbf{q}^*, \zeta^*)$  que hagan la función hamiltoniana igual a cero si las distribuciones de probabilidad son bien portadas (esto es, están acotadas y así el denominador de la ecuación no va a infinito). Esto implica que para Hamiltonianos mecánicos usuales (de la forma (2.47)) el sistema dinámico no tiene puntos fijos y no hay violaciones a la ergodicidad por causa de estos.

Las ecuaciones (3.30)–(3.32) (o bien (3.26)–(3.28)) presentan una estructura que sugiere su simplificación debido a la presencia del Hamiltoniano de contacto  $h$  como factor común. A nivel numérico la presencia de esta función complejiza el sistema a resolver puesto que  $h$  es una función altamente no lineal que puede demandar métodos de alta precisión numérica para su integración. En la siguiente sección se mostrará una ruta para simplificar el sistema de ecuaciones del método.

### 3.3. Density Dynamics y espacio fase extendido para dinámica molecular

En la sección anterior se discutió cómo usar la medida invariante asociada a los sistemas hamiltonianos de contacto (3.20) para generar un sistema dinámico compatible con una distribución arbitraria. Esto condujo al sistema de ecuaciones (3.30)–(3.32) para el ensemble canónico. En esta sección se simplificarán las ecuaciones para una distribución arbitraria en general y para el ensemble canónico en particular.

Considérese sobre  $\mathbb{R}^{2n+1}$ , descrito con coordenadas  $(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)$  la función  $\Theta : \mathbb{R}^{2n+1} \rightarrow \mathbb{R}$  (c.f. ecuación (3.25)):

$$\Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta) = -c \ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta), \quad (3.33)$$

siendo  $c$  una constante arbitraria. Escogiendo el hamiltoniano de contacto así (c.f. ecuación (3.29)):

$$h(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta) = \rho^{-\frac{1}{n}} = \exp\left(\frac{\Theta}{cn}\right), \quad (3.34)$$



y sustituyendo en las ecuaciones (3.12)–(3.14) se tiene que

$$\dot{q}^a = \frac{h}{cn} \left( \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a} \right), \quad (3.35)$$

$$\dot{p}_a = \frac{h}{cn} \left( -\frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial q^a} - \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta} p_a \right), \quad (3.36)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{h}{cn} \left( p_a \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a} - cn \right). \quad (3.37)$$

De acuerdo a la ecuación (3.20), la medida invariante asociada a este sistema es

$$d\mu = \frac{\rho^{\frac{n+1}{n}}}{\mathcal{Z}} dV. \quad (3.38)$$

Si en (3.35)–(3.37) se reescala el tiempo como  $dt \mapsto h/cn dt$ , se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales de *Density Dynamics* (DD) <sup>4</sup>, a saber:

$$\dot{q}^a = \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a}, \quad (3.39)$$

$$\dot{p}_a = -\frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial q^a} - \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta} p_a \quad (3.40)$$

$$\dot{\zeta} = p_a \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_a} - n. \quad (3.41)$$

Este reescalamiento conlleva un cambio en la medida invariante (3.38). De manera general, dado un sistema dinámico definido por un campo vectorial  $X$  con medida invariante  $f dV$ , el reescalamiento de  $X$  por una función escalar como  $X \mapsto gX$  implica el reescalamiento de la medida invariante  $f dV \mapsto f/g dV$  (ver [FM15]). En este caso,  $g = \frac{cn}{h}$ , de tal suerte que la medida (3.38) transforma como

$$\begin{aligned} d\tilde{\mu} &= \frac{\rho^{\frac{n+1}{n}} h}{\mathcal{Z} cn} dV \\ &= \frac{\rho^{\frac{n+1}{n}} \rho^{-\frac{1}{n}}}{\mathcal{Z} cn} dV \\ &= \frac{\rho}{\mathcal{Z} cn} dV. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Considerando que  $\rho$  es una densidad de probabilidad normalizada, se tiene que  $\mathcal{Z} = 1/cn$  y entonces la medida invariante asociada al sistema dinámico DD ((3.39)–(3.41)) es

$$d\mu_{DD} = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta) dq^1 \wedge \cdots \wedge dq^n \wedge dp^1 \cdots \wedge dp^n \wedge d\zeta. \quad (3.43)$$

<sup>4</sup>El nombre del método resulta bastante adecuado si se considera su objetivo: muestrear distribuciones de probabilidad dinámicamente [Fuk01, FN02]

Por simetría con la sección anterior se debería presentar ahora el sistema de ecuaciones para el ensemble canónico. Sin embargo, pensando en las aplicaciones futuras del método a dinámica molecular se introducirá primero una ecuación adicional para una nueva variable que aunque desacoplada del sistema original permitirá rastrear la calidad de la integración numérica debido a su relación con un invariante del sistema (3.39)–(3.41).

### 3.3.1. Espacio fase extendido para DD

En este trabajo se considerará la aplicación del método de DD al muestreo del ensemble canónico. Para un sistema de muchas partículas, DD resulta un método de dinámica molecular y así puede tomar herramientas de dicha área para hacerse más robusto. Una de estas herramientas es el empleo de una cantidad invariante (análoga a la energía) que permita rastrear la calidad de la simulación. En esta sección se introduce esta cantidad, que implica una ampliación del número de ecuaciones (3.39)–(3.41) en una unidad ( $2n + 2$  ecuaciones en total) y se calcula la medida invariante asociada a dicho sistema extendido.

El sistema (3.39)–(3.41) de manera abstracta puede escribirse como

$$\dot{\phi} = X_{DD}(\phi), \quad (3.44)$$

con  $\phi = (\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta)$ . En [FN06] se demuestra que asociado a éste existe el siguiente invariante

$$I_{\phi}(t) = \Theta(\phi(t)) - \int_{t_0}^t \text{div} X_{DD}(\phi(s)) ds. \quad (3.45)$$

En esta ecuación,  $\phi(t)$  es el flujo inducido (o en otras palabras, la solución) de (3.44) y el integrando de la última ecuación la divergencia del campo vectorial. Éste se obtiene mediante un cálculo directo:

$$\begin{aligned} \text{div} X_{DD} &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \dot{q}^i}{\partial q^i} + \frac{\partial \dot{p}^i}{\partial p^i} \right) + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} = \\ &= -n \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Recuérdese que el sentido de  $I$  como invariante es que a lo largo de la solución  $\phi(t)$  se cumpla que

$$\frac{d}{dt} I = 0. \quad (3.47)$$

Ahora bien, considerando que el invariante (3.45) depende de una integral en el tiempo, resulta conveniente introducir una variable adicional al sistema de ecuaciones diferenciales, de tal manera que el invariante quede expresado como función directa de las coordenadas de un

espacio fase extendido. Para esto, se introduce  $\nu$  con ecuación de movimiento

$$\dot{\nu} = -\frac{\operatorname{div} X_{\text{DD}}}{n} = \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta}. \quad (3.48)$$

De este modo se obtiene un sistema dinámico en un espacio  $(2n+2)$ -dimensional con coordenadas  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta, \nu)$  e invariante

$$I_{\tilde{\phi}}(t) = \Theta(\tilde{\phi}(t)) + n\nu(\tilde{\phi}(t)), \quad (3.49)$$

con  $\tilde{\phi}(t) = (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t), \zeta(t), \nu(t))$  la solución del sistema dinámico extendido para una condición inicial arbitraria.

El campo vectorial que define las ecuaciones (3.39)–(3.41) junto con (3.48) se denotará por  $X_{\text{DD}}^{\text{E}}$ . La ecuación de Liouville (3.18) en este caso es

$$X_{\text{DD}}^{\text{E}}(\rho) + \rho(\operatorname{div} X_{\text{DD}}^{\text{E}}) = 0, \quad (3.50)$$

con solución  $\rho = e^{n\nu}$  como se puede verificar por sustitución directa:

$$X_{\text{DD}}^{\text{E}}(e^{n\nu}) + e^{n\nu}(\operatorname{div} X_{\text{DD}}^{\text{E}}) = \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \frac{\partial e^{n\nu}}{\partial \nu} + e^{n\nu} \left( -n \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right) = 0.$$

Así, la medida invariante asociada al vector  $X_{\text{DD}}^{\text{E}}$  es

$$d\mu_{\text{DD}}^{\text{E}} = e^{n\nu} dq^1 \wedge \dots \wedge dq^n \wedge dp^1 \wedge \dots \wedge dp^n \wedge d\zeta \wedge d\nu. \quad (3.51)$$

Una manera alternativa de llegar al mismo resultado es seguir las líneas de Tuckerman y colaboradores [TLCM01]. Dado el sistema dinámico  $\dot{\phi} = X(\phi)$ , la medida invariante estará dada por el elemento de volumen natural multiplicado por un “factor métrico”  $\sqrt{g}$ , definido como

$$\sqrt{g} := e^{\int \operatorname{div} X dt}. \quad (3.52)$$

En el caso en que la dinámica está dada por  $X_{\text{DD}}^{\text{E}}$ , la divergencia del campo satisface que  $\operatorname{div} X_{\text{DD}}^{\text{E}} = \operatorname{div} X_{\text{DD}}$ , y así siguiendo la ecuación (3.48) puede ser expresada como  $\operatorname{div} X_{\text{DD}}^{\text{E}} = -n\dot{\nu}$ . Entonces el factor métrico asociado es

$$\sqrt{g} = e^{\int n\dot{\nu} dt} = e^{n\nu}, \quad (3.53)$$

y entonces la medida  $d\mu = \sqrt{g} dV$  coincide con (3.51).

### 3.3.2. Ensemble canónico en el espacio fase extendido

Ahora se aplicarán las fórmulas de DD desarrolladas para el muestreo del ensemble canónico. Será de especial importancia hacer hincapié en los siguientes tres elementos, que son la base del método:

- Ecuaciones de movimiento;
- Función invariante asociada;
- Medida invariante asociada.

#### Ecuaciones de movimiento

Para simular sistemas en el ensemble canónico la función generadora de la dinámica  $\Theta$  (ver ecuación (3.33)) es

$$\Theta = -\frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{\mathcal{Z}} f(\zeta) \right], \quad (3.54)$$

siendo  $\mathcal{Z}$  la función de partición del sistema microscópico, i.e.  $\mathcal{Z} = \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$ . Sustituyendo ésta en las ecuaciones (3.39), (3.40), (3.41) y (3.48) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\dot{q}^i = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i}, \quad (3.55)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^i} + \frac{f'(\zeta)}{\beta f(\zeta)} p_i, \quad (3.56)$$

$$\dot{\zeta} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} p_i - \frac{n}{\beta}, \quad (3.57)$$

$$\dot{\nu} = -\frac{f'(\zeta)}{\beta f(\zeta)}, \quad (3.58)$$

que es el sistema dinámico apropiado para realizar estudios de dinámica molecular. Nótese que en (3.57) la suma sobre el índice fue hecha explícita para futuras referencias. Además, recuérdese que  $n$  es el número de grados de libertad del sistema mecánico.

En este punto conviene discutir físicamente el rol de la función de distribución  $f(\zeta)$ . En el formalismo desarrollado es una distribución que modifica las ecuaciones de movimiento mecánicas Hamiltonianas de manera no-trivial. Su presencia en las ecuaciones para  $\dot{p}_i$  recuerda un término de fricción en la mecánica clásica (aunque  $f'(\zeta)$  puede ser tanto positivo como negativo). Sin embargo, es una fricción dinámica, puesto que  $\zeta$  es una variable que también evoluciona, siguiendo la ecuación (3.57) y su ecuación de evolución resulta idéntica a la del sistema Nosé–Hoover (ecuación (2.62)). Así,  $\zeta$  es una variable dinámica que evoluciona cuando el sistema no está en equilibrio térmico. Es este comportamiento el que permite afirmar que la función de distribución  $f(\zeta)$  está asociada al reservorio (o termostato) que se encarga de que el sistema mecánico efectivamente se encuentre en el ensemble canónico. Además conviene

mencionar un punto fuerte del método en cuanto a la libertad para elegir la distribución  $f(\zeta)$ . Resulta que la elección de la Gaussiana  $f(\zeta) = \sqrt{\frac{\beta}{2Q}} e^{-\frac{\beta\zeta^2}{2Q}}$  permite recuperar el sistema de Nosé–Hoover (2.60)–(2.62). Para demostrar esto basta calcular la razón  $f'(\zeta)/f(\zeta) = -\beta\zeta/Q$ . Esto coincide con la descripción presentada en la sección 2.3.

### 3.3.3. Función invariante

La función invariante (3.49) juega un papel similar al de la energía en el ensemble microcanónico (la analogía es a nivel práctico mas no física, puesto que su interpretación es elusiva). Ésta se obtiene por sustitución directa de la función generadora (3.54) en (3.49):

$$I_\phi(t) = H(\mathbf{p}(\phi(t)), \mathbf{q}(\phi(t))) - \frac{\ln f(\zeta(\phi(t)))}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu(\phi(t)) + \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}, \quad (3.59)$$

con  $\phi(t) = (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t), \zeta(t), \nu(t))$ . Considerando que la función de partición  $\mathcal{Z}$  es una constante, no se necesita para definir la función invariante; de este modo la función

$$I_\phi(t) = H(\mathbf{p}(\phi(t)), \mathbf{q}(\phi(t))) - \frac{\ln f(\zeta(\phi(t)))}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu(\phi(t)), \quad (3.60)$$

es el invariante asociado al sistema dinámico (3.55)–(3.58).

### 3.3.4. Medida invariante

La medida invariante (3.49) no cambia por la sustitución de la función generadora  $\Theta$ , puesto que en el espacio fase extendido considerado, la función de densidad de probabilidad conservada es  $e^{n\nu}$  (ecuación (3.51)). Recuérdese que la introducción de la variable  $\nu$  fue más bien *ad-hoc* para poder reexpresar la función invariante (3.45) de manera sencilla. No obstante, el hecho de la existencia de dicha función dice que la dinámica ocurre en hipersuperficies del espacio fase extendido (definidas por la condición inicial). Así, el sistema dinámico (3.55)–(3.58) preserva la medida:

$$d\mu_{\text{canónico}} = e^{n\nu} \delta \left( H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \frac{\ln f(\zeta)}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu - C \right) dq^1 \wedge \cdots \wedge dq^n \wedge dp^1 \cdots \wedge dp^n \wedge d\zeta \wedge d\nu, \quad (3.61)$$

siendo  $C$  una constante determinada por la condición inicial. Se demostrará que después de integrar (3.61) sobre  $(\zeta, \nu)$  la medida en el espacio fase mecánico  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  es la del ensemble

canónico:

$$\begin{aligned}
d\mu_{\text{mec}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{n\nu} \delta \left( H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \frac{\ln f(\zeta)}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu - C \right) d\mathbf{q} d\mathbf{p} d\zeta d\nu \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta}{n} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \ln f(\zeta) + \beta C} d\mathbf{q} d\mathbf{p} d\zeta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta}{n} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta C} f(\zeta) d\mathbf{q} d\mathbf{p} d\zeta \\
&= \frac{\beta e^{\beta C}}{n} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \tag{3.62}
\end{aligned}$$

la cual módulo constantes que desaparecen en la normalización es la distribución buscada (un análisis relacionado para otros sistemas no-Hamiltonianos puede encontrarse en [TLCM01]).

### 3.4. Integrador geométrico para el ensemble canónico

En esta sección se introducirá un integrador geométrico para las ecuaciones de movimiento del ensemble canónico que preserve la medida (3.61). Esto es, preserva exactamente (3.51) y mantiene acotado el error en (3.60).

Se denotará por **EPS** (“Extended Phase Space”) el espacio fase extendido introducido en la sección anterior (sección 3.3.2). El sistema (3.55)–(3.58) que define las ecuaciones de movimiento se escribe compactamente como el siguiente campo vectorial:

$$X_{\text{EPS}} := \dot{q}^i \frac{\partial}{\partial q^i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} + \dot{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} + \dot{\nu} \frac{\partial}{\partial \nu}. \tag{3.63}$$

Como se mostró en esa sección, la medida invariante asociada a dicho sistema está dada por (3.51), que para fines prácticos se reescribe con la restricción impuesta por la cantidad invariante (3.60) como (3.61). En la construcción del integrador geométrico se tomará como el objeto geométrico a ser preservado la medida (3.51) que será denotada como  $d\mu_{\text{EPS}}$ .

Siguiendo la teoría presentada en la sección 2.2, la construcción de un integrador geométrico comienza por encontrar una partición del campo vectorial (3.55)–(3.58) que cumpla con las tres condiciones mencionadas respecto a la conservación de la medida  $d\mu_{\text{EPS}}$ . La interpretación física del campo vectorial sugiere la siguiente partición:

$$\begin{aligned}
X_{\text{EPS}} = X_{\text{sys}} + X_{\text{th}} &= \left[ -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q^i} \right] + \\
&\quad \left[ \left( \sum_{i=1}^n \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} p_i - \frac{n}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{g(\zeta)}{\beta} \frac{\partial}{\partial \nu} \right], \tag{3.64}
\end{aligned}$$

siendo  $g(\zeta) \equiv d \ln f(\zeta) / d\zeta$  y los subíndices sys y th escogidos para denotar sistema (system) y termostato (thermostat). Resulta que esta partición es totalmente consistente con la estructura

geométrica del sistema dinámico y es la base para escribir la partición adecuada. Ésta es

$$X_{\text{EPS}} = X_{\text{sys}} + X_{\text{th}} = X_{\text{sys}}^1 + X_{\text{sys}}^2 + X_{\text{th}}^1 + X_{\text{th}}^2, \quad (3.65)$$

con

$$X_{\text{sys}}^1 = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial p_i}, \quad (3.66)$$

$$X_{\text{sys}}^2 = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q^i}, \quad (3.67)$$

$$X_{\text{th}}^1 = \left( \sum_{i=1}^n \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} p_i - \frac{n}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta}, \quad (3.68)$$

$$X_{\text{th}}^2 = \frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{g(\zeta)}{\beta} \frac{\partial}{\partial \nu}. \quad (3.69)$$

El cálculo para comprobar la compatibilidad geométrica es el de la derivada de Lie de la medida invariante (3.51) (recuérdese la discusión al inicio del capítulo). Se hará el cálculo para cada campo con base en la siguiente identidad:

$$\mathcal{L}_{X_i} d\mu_{\text{EPS}} = \mathcal{L}_{X_i}(e^{n\nu} dV) = (\mathcal{L}_{X_i} e^{n\nu}) dV + e^{n\nu} (\text{div} X_i) dV. \quad (3.70)$$

Además se considerará que el Hamiltoniano es de la forma  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$ , con lo que se tiene

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{X_{\text{sys}}^1} d\mu_{\text{EPS}} &= (\cancel{\mathcal{L}_{X_{\text{sys}}^1} e^{n\nu}} \overset{0}{e^{n\nu}}) dV + e^{n\nu} (\text{div} X_{\text{sys}}^1) dV \\ &= e^{n\nu} \left( -\frac{\partial H}{\partial q^i \partial p_i} \right) dV = 0, \end{aligned} \quad (3.71)$$

donde la última igualdad se sigue de la forma del Hamiltoniano. Lo mismo sucede con el campo  $X_{\text{sys}}^2$ . El primer término asociado al termostato tiene como divergencia  $\partial X_{\text{th}}^1 / \partial \zeta$ , que claramente es cero. Resta por estudiar esta condición en el campo  $X_{\text{th}}^2$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{X_{\text{th}}^2} d\mu_{\text{EPS}} &= (\mathcal{L}_{X_{\text{th}}^2} e^{n\nu}) dV + e^{n\nu} (\text{div} X_{\text{th}}^2) dV \\ &= -\frac{g(\zeta)}{\beta} e^{n\nu} n dV + e^{n\nu} \left( \sum_{i=1}^n \frac{g(\zeta)}{\beta} \right) dV = 0. \end{aligned} \quad (3.72)$$

De este modo se ha demostrado que la partición (3.66)–(3.69) satisface las condiciones 1 y 2 demandadas para la construcción de integradores geométricos. La tercera condición, relacionada con la expresión analítica para cada uno de los flujos, se analizará en el contexto del esquema de Trotter simétrico previamente introducido.

La partición (3.64) induce la siguiente composición para un paso de tiempo  $\tau$ :

$$e^{\tau X_{\text{EPS}}} = e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}} e^{\tau X_{\text{sys}}} e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}} + \mathcal{O}(\tau^3), \quad (3.73)$$

y sustituyendo la partición más fina (3.65) se obtiene

$$e^{\tau X_{\text{EPS}}} = e^{\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1} e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}^2} e^{\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1} e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{sys}}^1} e^{\tau X_{\text{sys}}^2} e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{sys}}^1} e^{\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1} e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}^2} e^{\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1} + \mathcal{O}(\tau^3). \quad (3.74)$$

De este modo se aproxima el propagador del campo total a través de la partición que se ha construido. Por simplicidad se introduce el siguiente cambio de notación: el flujo de un campo  $X_i$  por un tiempo  $\tau$  se denotará como  $L_i(\tau)$ ; así, sobre una condición inicial genérica  $\omega = (q^i, p_i, \zeta, \nu)$  el propagador (3.73) se calcula como

$$[L_{\text{EPS}}(\tau)](\omega) \approx [L_{\text{th}}(\tau/2) \circ L_{\text{sys}}(\tau) \circ L_{\text{th}}(\tau/2)](\omega). \quad (3.75)$$

A continuación y en relación con la partición (3.75) se calcularán los dos flujos distintos que componen esta ecuación. Se comenzará por la acción del termostato

$$L_{\text{th}}(\tau/2)(\omega) = e^{\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1} e^{\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}^2} e^{\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1}(\omega). \quad (3.76)$$

El operador asociado a  $X_{\text{th}}^1$  actúa directamente sobre la variable  $\zeta$ , produciendo una traslación a lo largo de esta dirección, es decir

$$\exp\left(\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1\right)(\omega) = \exp\left(\frac{\tau}{4} \left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial \zeta}\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta \\ \nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4} \left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \\ \nu \end{pmatrix}. \quad (3.77)$$



Ahora se calculará la composición de este flujo con el propagador asociado a  $X_{\text{th}}^2$ , es decir

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\tau}{2}X_{\text{th}}^2\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4} \left( \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right) \\ \nu \end{pmatrix} &= \exp\left(\frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{g(\zeta)}{\beta} \frac{\partial}{\partial \nu} \right)\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4} \left( \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right) \\ \nu \end{pmatrix} \\ &= \exp\left(\frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right)\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4} \left( \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right) \\ \nu - \frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\zeta)}{\beta} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \exp\left(\frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\zeta)}{\beta} \right)\right) \\ \zeta + \frac{\tau}{4} \left( \exp\left(\tau \frac{g(\zeta)}{\beta}\right) \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right) \\ \nu - \frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\zeta)}{\beta} \right) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.78)$$

donde en la última igualdad se ha usado la identidad  $e^{cx \frac{\partial}{\partial x}} f(x) = f(xe^c)$  [Tuc10]. Nótese que en la segunda igualdad se ha utilizado que  $e^{A+B} = e^A e^B$  para dos campos  $(A, B)$  conmutativos.

Evaluando nuevamente la acción del operador asociado a  $X_{\text{th}}^1$ , siguiendo (3.77), y combinando los resultados anteriores se llega a la siguiente igualdad:

$$L_{\text{th}}(\tau/2) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta \\ \nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \exp\left[\frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\tilde{\zeta})}{\beta} \right)\right] \\ \tilde{\zeta} + \frac{\tau}{4} \left[ \exp\left(\tau \frac{g(\tilde{\zeta})}{\beta}\right) \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right] \\ \nu - \frac{\tau}{2} \left( \frac{g(\tilde{\zeta})}{\beta} \right) \end{pmatrix}, \quad (3.79)$$

con

$$\tilde{\zeta} = \zeta + \frac{\tau}{4} \left( \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right). \quad (3.80)$$

De este modo se tiene una expresión cerrada para el cálculo de la acción del termostato sobre una condición inicial arbitraria del espacio fase extendido. Esta acción se aplica para un paso de tiempo  $\tau$  y tiene asociada un error local del orden  $\mathcal{O}(\tau^3)$ . Nótese que ningún cálculo de fuerzas, que es la parte más costosa computacionalmente hablando, es involucrado en este paso. Los únicos cálculos de fuerza serán calculados en la acción del propagador asociado a  $X_{\text{sys}}$ , como se demostrará a continuación.

Para un sistema hamiltoniano usual de la forma  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q})$ , la acción del propagador de  $X_{\text{sys}}$  corresponde a la acción del campo vectorial Hamiltoniano usual. Éste fue calculado en la sección 2.2 y en la aproximación a segundo orden considerada

es el algoritmo (o flujo) de Verlet. Su acción es (c.f. ecuación (2.77)):

$$L_{\text{sys}}(\tau) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta \\ \nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i + \frac{\tau}{m_i} \left( p_i + \frac{\tau}{2} F_i(\mathbf{q}) \right) \\ p_i + \frac{\tau}{2} F_i(\mathbf{q}) + \frac{\tau}{2} F_i(\tilde{\mathbf{q}}) \\ \zeta \\ \nu \end{pmatrix}, \quad (3.81)$$

con la fuerza  $i$ -ésima definida así:  $F_i(\mathbf{q}) = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q^i}$  y  $\tilde{\mathbf{q}} = \mathbf{q} + \frac{\tau}{m} (\mathbf{p} + \frac{\tau}{2} \mathbf{F}(\mathbf{q}))$ , que es el valor de  $\mathbf{q}$  al final de la evolución. El propagador asociado al sistema mecánico actualiza únicamente las variables “físicas” de la misma forma en la que lo hace el método de integración estándar para sistemas Hamiltonianos. Esto no es algo que resulte sorprendente si se entiende que el método de Verlet está basado justamente en la partición del campo vectorial hamiltoniano que se ha realizado y en su composición simétrica. Este método involucra un cálculo de fuerza por cada paso de tiempo (y dos al principio del método), lo cual constituirá la parte más costosa del algoritmo.

Así, se ha concluido la construcción de nuestro integrador geométrico basado en la partición (3.65). Su implementación computacional resulta directa una vez se ha obtenido una expresión cerrada para el flujo generado por los campos individuales (ecuaciones (3.79) y (3.81)) mediante la traducción algorítmica de la ecuación (3.75), que consiste en aplicar sobre una condición inicial  $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, \zeta_0, \nu_0)$  para cada paso de tiempo el operador (3.79) y actualizar los variables, luego sobre estas variables intermedias  $(\mathbf{q}_*, \mathbf{p}_*, \zeta_*, \nu_*)$  aplicar el operador (3.81) que actualizará las variables mecánicas al nuevo conjunto  $(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n, \zeta_*, \nu_*)$  y finalmente sobre éste aplicar el operador (3.79) que generará una nueva condición inicial que es actualizada de la misma manera. En el siguiente capítulo se mostrará su implementación para un oscilador armónico termostatado y los resultados para un fluido de Lennard-Jones en el ensemble canónico.



# Capítulo 4

## Resultados numéricos

En este capítulo se mostrarán los resultados numéricos que se obtienen usando las ecuaciones de *Contact Density Dynamics* (3.30)–(3.32) para termostatar un oscilador armónico usando un integrador de alta precisión, que es el integrador de Taylor. Luego se integrarán las ecuaciones de *Density Dynamics* (3.55)–(3.58) para el mismo sistema usando el integrador geométrico construido en el capítulo anterior. Posteriormente, se mostrarán los resultados de las ecuaciones de DD para termostatar varios sistemas unidimensionales usando lo que se conocerá como el *termostato logístico* y se harán algunos tests para probar numéricamente su ergodicidad. Finalmente se hará la simulación de un fluido de Lennard-Jones con el objeto de ilustrar la aplicabilidad del esquema desarrollado para simulaciones de dinámica molecular.

### 4.1. Oscilador armónico unidimensional vía CDD

Considérese un oscilador armónico unidimensional con hamiltoniano mecánico con frecuencia  $\omega = 4$ <sup>1</sup>:

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2} + 2q^2. \quad (4.1)$$

Sea  $f(\zeta; c)$  la distribución logística con media  $c$  y factor de escala 1, ésta es

$$f(\zeta; c) = \frac{e^{\zeta-c}}{(1 + e^{\zeta-c})^2}. \quad (4.2)$$

Esta distribución es elegida debido a la no-linealidad que provee a las ecuaciones dinámicas; es nuestra perspectiva que ésta debe ser una característica de un termostato adecuado, puesto que favorece la ergodicidad del sistema dinámico. Esta observación ha sido clave en las propuestas de sistemas termostatados de Kusnezov–Bulgac–Bauer [KBB90] y Hoover et al. [HSH16]. Para una elección de  $\beta$  y  $c$  el sistema dinámico (3.30)–(3.32) queda completamente determinado.

---

<sup>1</sup>Esta frecuencia fue la considerada en el artículo [BT16]; el método aplica de la misma manera para cualquier frecuencia.

Las ecuaciones de movimiento son:

$$\dot{q} = \frac{\beta h}{2} p, \quad (4.3)$$

$$\dot{p} = \frac{\beta h}{2} \left( 4q + \frac{p}{\beta} \tanh \left( \frac{\zeta - c}{2} \right) \right), \quad (4.4)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\beta h}{2} \left( -p^2 + \frac{2}{\beta} \right), \quad (4.5)$$

con el Hamiltoniano de contacto

$$h(q, p, \zeta) = \left[ \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{\mathcal{Z}} f(\zeta; c) \right]^{-1/2}, \quad (4.6)$$

con  $H(p, q)$  dado por (4.1) y  $f(\zeta; c)$  por (4.2). Este sistema es altamente no-lineal y una solución analítica no es nada evidente. Se integran entonces numéricamente las ecuaciones de movimiento y luego se realiza una serie de tests que muestran *a posteriori* que efectivamente la distribución de Gibbs es realizada. Este proceso se describe a continuación.

La integración se realizó con un integrador basado en el método de Taylor implementado por los investigadores Luis Benet y David P. Sanders de la UNAM [BS15]. Éste usa técnicas de diferenciación automática que permiten desarrollar en un punto la serie de Taylor multidimensional hasta un orden arbitrario. El parámetro de expansión de la serie es el paso de tiempo que el integrador escoge de manera adecuada para garantizar la precisión (para una discusión del método se recomiendan las referencias [CC82, Bar05, JZ05]). Se eligió una expansión en la serie hasta orden 28, es decir el error local en cada paso de tiempo es de orden  $O((\Delta t)^{29})$ ; esto garantiza trayectorias con alta precisión en sistemas dinámicos pequeños [Bar05]. Además se escogió un tiempo de muestreo  $\Delta t_{\text{muestreo}} = 0.05$  y un tiempo total de  $t_{\text{total}} = 5 \times 10^4$ ; los parámetros de las distribuciones fueron:  $\beta = 0.1$  y  $c = 2$ .

Después de fijar los parámetros se genera una condición inicial aleatoria y se integran las ecuaciones (4.3)–(4.5). Demostrada la compatibilidad en el capítulo anterior entre el sistema dinámico de CDD y la medida invariante con distribución  $\rho_{\text{cano}}(q, p) f(\zeta; c)$ , la discusión de la sección 2.3 sobre ergodicidad propone que una manera de estudiar la igualdad del promedio en el ensemble para cualquier observable con el promedio sobre una trayectoria arbitraria consiste en comparar (en principio, visualmente) las distribuciones empíricas de las variables del espacio fase respecto a las esperadas. Si los histogramas construidos sobre una trayectoria a tiempos largos coinciden con los teóricos, la ergodicidad es numéricamente sugerida<sup>2</sup>. Aún más, si se conoce la distribución de un observable de interés (como la energía), un test adicional consiste en comparar con su distribución sobre la trayectoria. Para el caso en cuestión esto se presenta en la figura 4.1.

<sup>2</sup>Tests más cuantitativos como la distancia de Hellinger serán aplicados más adelante (sección 4.3), en el esquema de DD aplicado a varios sistemas unidimensionales.

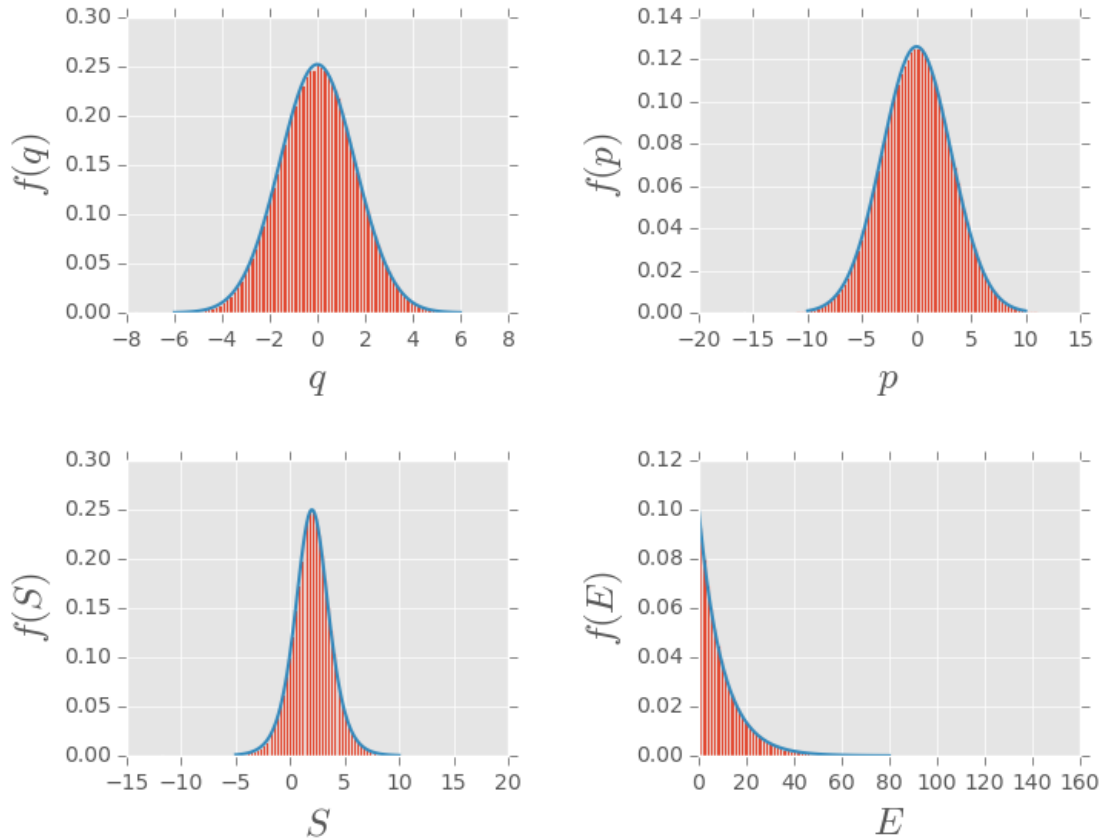


Figura 4.1 Histogramas de frecuencias para  $q, p, S := \zeta$  y  $E = H(p, q)$ ; junto con la correspondiente distribución teórica (línea sólida) asociada al oscilador armónico con hamiltoniano (4.1) para una condición inicial arbitraria. Imagen tomada del artículo [BT16].

Como se observa en la figura las distribuciones marginales teóricas y emíricas coinciden en todo el rango explorado por la trayectoria. Esto nos dice que el método resulta adecuado para lograr el objetivo estadístico. Pero aún más, desde el punto de vista físico nos dice cómo modificar las ecuaciones de Hamilton para “termostatar” un sistema mecánico. El rol de  $f(\zeta)$  será clave para esto, puesto que existen sistemas Hamiltonianos rígidos (*stiff*) tales como el oscilador armónico analizado en esta sección que no se puede acoplar fácilmente a un termostato (c.f. figura 2.10).

Habiendo demostrado la utilidad del método, cabe comentar la integración numérica: el método de Taylor resulta bastante bueno y competitivamente rápido si los sistemas dinámicos tienen dimensión pequeña; no obstante, su implementación es poco práctica para sistemas dinámicos grandes, como los que se suelen analizar en dinámica molecular. Esto se debe a que para un sistema de 1000 partículas, por ejemplo, se debe considerar la expansión de los polinomios de Taylor para cada una de las fuerzas a todo tiempo, lo cual es computacionalmente demandante. Aún más, en dinámica molecular resulta más importante que se conserven numéricamente las primeras integrales del sistema (esto es, que su variación sea pequeña y

acotada) a que las trayectorias sean lo más “exactas” posibles, en la medida en que la exactitud de la trayectoria para sistemas altamente caóticos se va perdiendo para tiempos proporcionales al inverso del exponente de Lyapunov [Tuc10, PC12, LM15]. Así, como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, en general, resulta más adecuado tener a la mano integradores geométricos que integradores de alta precisión; sin que esto invalide el uso de los últimos para sistemas pequeños.

## 4.2. Oscilador armónico unidimensional vía DD

En esta sección se hará con detalle la integración numérica del oscilador armónico termostado con el método de Density Dynamics utilizando el integrador geométrico elaborado en el capítulo anterior. Como se ha mencionado la forma de las ecuaciones de movimiento DD es más simple que las de CDD, debido a el reescalamiento en el tiempo que simplificó el factor de  $h$  presente en las ecuaciones de movimiento (ver sección 3.3).

En esta sección la distribución arbitraria elegida para codificar el efecto del termostato sigue siendo la logística pero con una ligera modificación: el parámetro libre no es la media sino la desviación estándar (módulo una constante). Esta propuesta semeja la de Nosé–Hoover en dos aspectos: la interacción entre el termostato y el sistema se modula vía la varianza de la distribución (gaussiana en ese caso), y las ecuaciones de movimiento son invariantes ante la transformación de inversión temporal  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta, \nu, t) \rightarrow (\mathbf{q}, -\mathbf{p}, -\zeta, \nu, -t)$ . El significado físico de esta invariancia es la reversibilidad de las ecuaciones de movimiento, lo cual justifica la idea de que el sistema modela el equilibrio termodinámico.

El termostato logístico, entonces, será caracterizado por un sólo parámetro  $Q$ , que es la escala de la distribución logística. Ésta con media cero (el parámetro  $c$  en (4.2)) es:

$$f_{\text{logístico}}(\zeta) = \frac{e^{\frac{\zeta}{Q}}}{Q(1 + e^{\frac{\zeta}{Q}})^2} = \frac{1}{4Q} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{2Q}\right). \quad (4.7)$$

Utilizando esta distribución en las ecuaciones (3.55)–(3.58) se tienen las siguientes ecuaciones de movimiento para el oscilador armónico unidimensional con potencial  $V(q) = \frac{q^2}{2}$ :

$$\dot{q} = p, \quad (4.8)$$

$$\dot{p} = -q - \frac{\tanh\left(\frac{\zeta}{2Q}\right)}{\beta Q} p, \quad (4.9)$$

$$\dot{\zeta} = p^2 - \frac{1}{\beta}, \quad (4.10)$$

$$\dot{\nu} = \frac{\tanh\left(\frac{\zeta}{2Q}\right)}{\beta Q}. \quad (4.11)$$

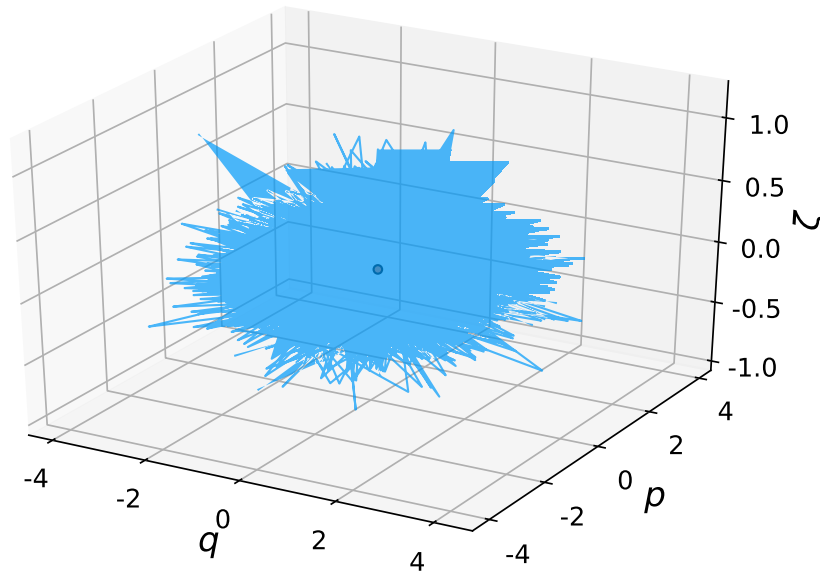


Figura 4.2 Trayectoria en el espacio fase  $\Gamma \times \mathbb{R}$  para el sistema dinámico (4.8)–(4.11) obtenida a partir del integrador geométrico para DD. La condición inicial es representada con un círculo. Paso de integración  $\Delta t = 0.005$ , tiempo de integración  $t = 10^5$ ,  $\beta = 1.0$ ,  $Q = 0.1$ .

Nótese la invariancia de las ecuaciones de movimiento ante la inversión temporal; recuérdese que la función tangente hiperbólica es impar en su argumento.

La integración geométrica de este sistema para una condición inicial arbitraria  $(q_0, p_0, \zeta_0, \nu_0)$  para un paso de tiempo  $\tau$  consiste en la aplicación del flujo (3.75),

$$L_{\text{th}}(\tau/2) \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \\ \zeta_0 \\ \nu_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \exp \left[ \frac{\tau}{2} \left( -\frac{\tanh(\tilde{\zeta}/2Q)}{Q\beta} \right) \right] \\ \tilde{\zeta} + \frac{\tau}{4} \left[ \exp \left( -\tau \frac{\tanh(\tilde{\zeta}/2Q)}{Q\beta} \right) p_0^2 - \frac{1}{\beta} \right] \\ \nu_0 + \frac{\tau}{2} \left( \frac{\tanh(\tilde{\zeta}/2Q)}{Q\beta} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_* \\ p_* \\ \zeta_* \\ \nu_* \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

con

$$\tilde{\zeta} = \zeta_0 + \frac{\tau}{4} \left( p_0^2 - \frac{1}{\beta} \right), \quad (4.13)$$

seguido de la evolución hamiltoniana del sistema mediante la ecuación (3.81):

$$L_{\text{sys}}(\tau) \begin{pmatrix} q_* \\ p_* \\ \zeta_* \\ \nu_* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_* + \tau \left( p_* - \frac{\tau}{2} q_* \right) \\ p_* - \frac{\tau}{2} q_* - \frac{\tau}{2} \left( q_* + \tau \left( p_* - \frac{\tau}{2} q_* \right) \right) \\ \zeta_* \\ \nu_* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \\ \zeta_* \\ \nu_* \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$



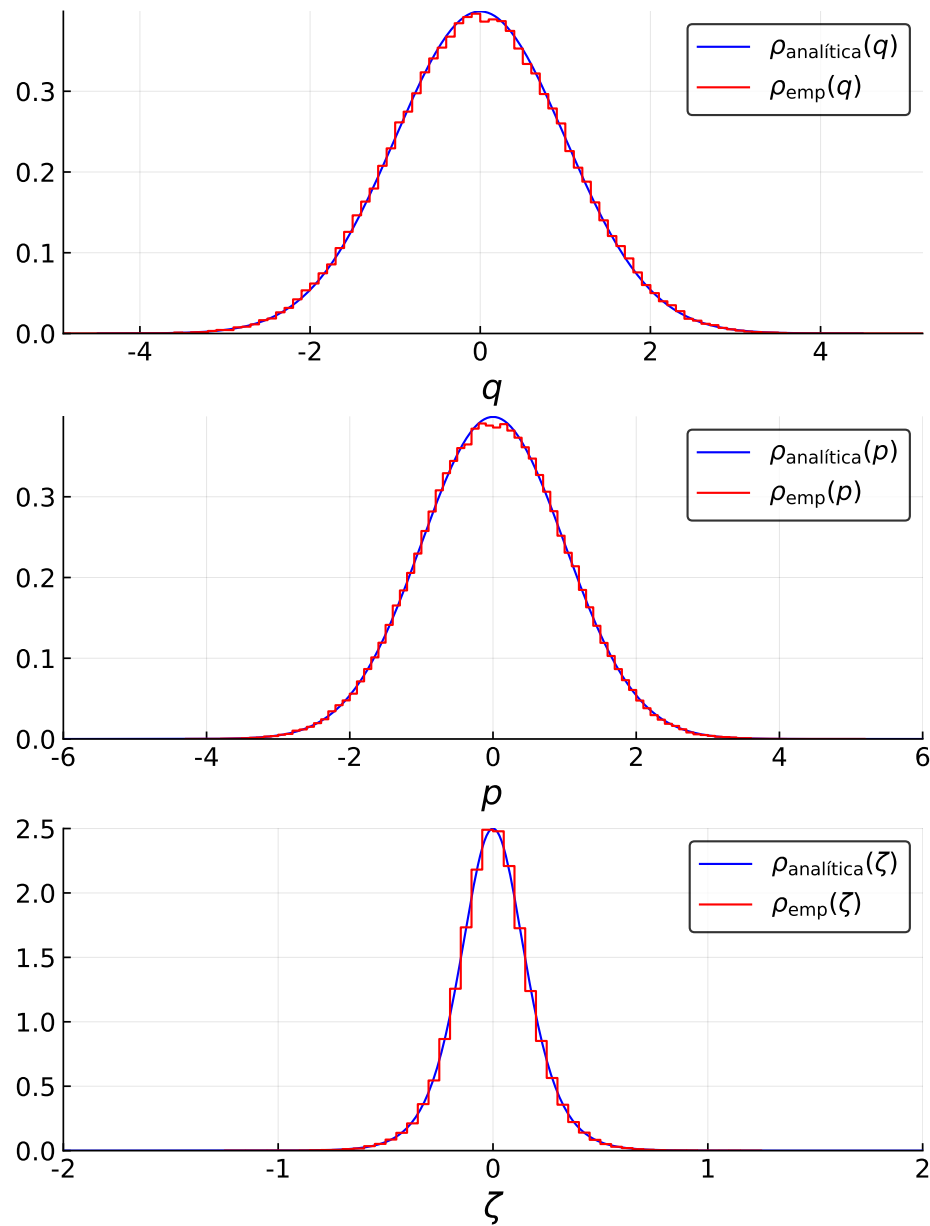


Figura 4.3 Comparación de distribuciones empíricas y teóricas para una trayectoria arbitraria solución de las ecuaciones de movimiento (4.8)–(4.11). Las condiciones de integración son las mismas de la figura 4.2.

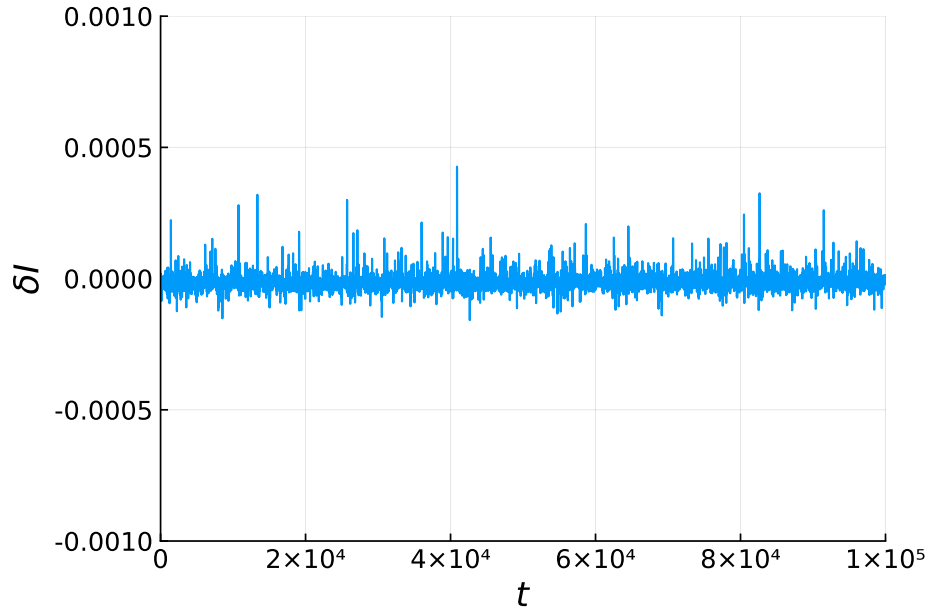


Figura 4.4 Evolución en el error relativo del invariante (3.60),  $\delta I := \frac{I(t)-I(0)}{I(0)}$  para la integración geométrica del sistema dinámico representando un oscilador armónico termostatado con el termostato logístico.

compárese con (2.46), que es equivalente. Finalmente se aplica de nueva cuenta el operador de evolución asociado al termostato:

$$L_{\text{th}}(\tau/2) \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \\ \zeta_* \\ \nu_* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \exp \left[ \frac{\tau}{2} \left( -\frac{\tanh(\tilde{\zeta}_*/2Q)}{Q\beta} \right) \right] \\ \tilde{\zeta}_* + \frac{\tau}{4} \left[ \exp \left( -\tau \frac{\tanh(\tilde{\zeta}_*/2Q)}{Q\beta} \right) p_n^2 - \frac{1}{\beta} \right] \\ \nu_* + \frac{\tau}{2} \left( \frac{\tanh(\tilde{\zeta}_*/2Q)}{Q\beta} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{q}_0 \\ \tilde{p}_0 \\ \tilde{\zeta}_0 \\ \tilde{\nu}_0 \end{pmatrix}, \quad (4.15)$$

que genera la nueva condición inicial. Una trayectoria en el espacio fase extendido  $(q, p, \zeta)$  para una condición inicial arbitraria es mostrada en la figura 4.2 (c.f. figura 2.9 para el caso de Nosé–Hoover). La comparación de distribuciones para  $(q, p, \zeta)$  es mostrada en la figura 4.3, mientras que el comportamiento del invariante (3.60) está en la figura 4.4. De este modo no solo se ha introducido un sistema dinámico posiblemente ergódico (la discusión de este punto se deja para la siguiente sección) sino que se ha probado la utilidad del integrador geométrico, en cuanto preserva la integral de movimiento y en tanto que la generalidad del método permite que sea utilizado inclusive en simulaciones tradicionales tipo Nosé–Hoover.

### 4.3. Sobre el termostato logístico y el problema de termalización de osciladores unidimensionales

En esta sección se analiza la ergodicidad de tres sistemas Hamiltonianos unidimensionales acoplados al termostato logístico. El análisis es numérico y provee una indicación robusta respecto a la superioridad del termostato logístico como termostato uniparámetro para sistemas unidimensionales. La introducción de ecuaciones de movimiento deterministas consistentes con el ensemble canónico permite la conexión entre la descripción microscópica y la termodinámica de un sistema mecánico. Sin embargo, esta conexión es solamente aparente si el sistema dinámico resultante no es ergódico. Recuérdense las ecuaciones (2.56)–(2.58) y su discusión en relación con el concepto de ergodicidad. En lo que sigue de este capítulo se mostrará el esquema general de análisis de tres sistemas Hamiltonianos unidimensionales con el termostato logístico.

Para cualquier sistema hamiltoniano unidimensional acoplado al termostato logístico tenemos las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\dot{q} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p}, \quad (4.16)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q} - \frac{\tanh\left(\frac{\zeta}{2Q}\right)}{\beta Q} p, \quad (4.17)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} p - \frac{1}{\beta}. \quad (4.18)$$

Nótese que la ecuación adicional introducida en la sección 3.3.2 para la variable  $\nu$  (ecuación (3.58)) no es considerada en esta sección, ya que acá las ecuaciones no serán integradas geoméricamente con el objeto de analizar el problema con lo mismos integradores de la literatura que para este caso dan más predominancia a la reducción del error local  $\mathcal{O}(\Delta t^5)$  que a la preservación de la estructura geométrica [HSH16]. Sin embargo, cabe decir que los mismos resultados fueron encontrados con la integración geométrica.

Siguiendo el esquema de Density Dynamics, la densidad de probabilidad invariante asociada al sistema de ecuaciones (4.16)–(4.18) es:

$$\rho(p, q, \zeta) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\mathcal{Z}} f_{\text{logístico}}(\zeta). \quad (4.19)$$

Los sistemas Hamiltonianos a analizar son del tipo

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2} + V(q), \quad (4.20)$$

con potenciales

- $V(q) = q^2/2$  (armónico) ,

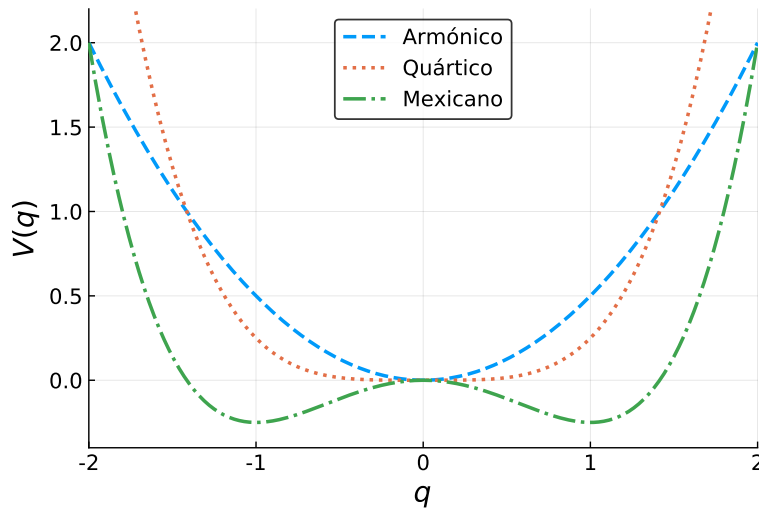


Figura 4.5 Potenciales de los sistemas Hamiltonianos unidimensionales acoplados al termostato logístico.

- $V(q) = q^4/4$  (cuártico) ,
- $V(q) = -q^2/2 + q^4/4$  (sombrero mexicano) .

La forma de los potenciales se ilustra en la figura 4.5

La temperatura del termostato, bajo la cual se hace el análisis de ergodicidad, es  $T_{th} = 1/\beta = 1$ . La primera parte del análisis consiste en hallar un valor adecuado para  $Q$ . Es un hecho que el sistema dinámico (4.16)–(4.18) no puede ser ergódico en todo el rango de  $Q$  posible. En particular, en el límite  $Q \rightarrow \infty$  el sistema de ecuaciones para  $(q, p)$  tiende al de un sistema hamiltoniano donde la ergodicidad para la función de distribución (4.19) no es satisfecha. Pruebas basadas en la búsqueda de trayectorias regulares y así de violaciones a la ergodicidad, consistentes en la integración de 100 trayectorias escogidas aleatoriamente con condiciones iniciales escogidas con la medida (4.19) y el análisis de su espectro de Lyapunov (ver más adelante), orientaron la elección a los siguientes valores:  $Q = 0.1$  para el potencial armónico y el cuánticos, mientras que  $Q = 0.02$  para el potencial de sombrero mexicano.

Numéricamente, la ergodicidad se entiende a través del comportamiento asintótico independiente de las condiciones iniciales. Un observable adecuado para esta caracterización es el exponente de Lyapunov (o su espectro). Los exponentes de Lyapunov miden asintóticamente la tasa promedio de crecimiento de las perturbaciones a las soluciones de un sistema dinámico. Una introducción adecuada al cálculo de los exponentes de Lyapunov se encuentra en [Sko10]. En este caso que el sistema dinámico tiene dimensión 3, existen tres direcciones independientes  $\mathbf{w}_i$  en el espacio tangente que caracterizan el crecimiento de las perturbaciones; para cada una de ellas existe un exponente de Lyapunov definido como

$$\lambda(\mathbf{x}, \mathbf{w}_i) := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \left\| d_x \Phi^t \mathbf{w}_i \right\| , \quad (4.21)$$

	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Armónico	$0.281 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0.000 \pm 3 \times 10^{-5}$	$-0.281 \pm 2 \times 10^{-3}$
Quártico	$0.243 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0.000 \pm 4 \times 10^{-5}$	$-0.243 \pm 2 \times 10^{-3}$
Mexicano	$0.385 \pm 7 \times 10^{-3}$	$0.000 \pm 7 \times 10^{-3}$	$-0.386 \pm 7 \times 10^{-3}$

Cuadro 4.1 Espectro de Lyapunov estimado con  $10^5$  condiciones iniciales aleatorias. La incertidumbre indica la desviación estándar.

donde  $\mathbf{x} = (q, p, \zeta)$  representa la condición inicial en el espacio fase  $\Gamma$ ,  $d_x \Phi^t \mathbf{w}_i$  es el pushforward del vector  $\mathbf{w}_i$  asociado con el flujo  $\Phi^t$  que resuelve las ecuaciones de movimiento (4.16)–(4.18). En la práctica este espectro es calculado a través de un procedimiento estándar definido por Bennetin [BGGS80, Sko10] que consiste en la solución de las llamadas ecuaciones variacionales (asociadas al mapeo tangente  $d_x \Phi^t$ ) junto con el sistema original, y la ortonormalización de los vectores tangentes (perturbaciones) usando el método de Gram–Schmidt. La implementación de este método y el resto de técnicas mostradas en este capítulo se encuentra en el repositorio [TS16].

Si resulta que el espectro de Lyapunov es independiente de la condición inicial, se dice que el espacio fase es un mar caótico de medida uno. Esta condición es verificada para los tres sistemas considerados, y los resultados se encuentran en la tabla 4.1. Las condiciones iniciales aleatorias fueron elegidas con la distribución (4.19) para el oscilador armónico, lo cual no hace una diferencia sustancial con otra elección de condiciones iniciales siempre y cuando sean muestreadas usando una función de densidad de probabilidad suave. Cabe decir, además, que la integración de las ecuaciones de movimiento junto con las variacionales fue realizada usando un integrador Runge–Kutta de orden cuarto.

De este modo se ha encontrado que el espectro es independiente de la condición inicial para un gran número de condiciones iniciales, y así se ha validado el primer test. Nótese además que la suma de los tres exponentes es cero, lo cual es consistente con la ausencia de divergencia de las ecuaciones de movimiento.

Conviene ahora verificar, usando una trayectoria integrada por un tiempo muy largo, que el espacio fase no tiene islas de órbitas regulares, sino que se ve como un mar caótico. La integración de esta trayectoria es realizada usando el integrador adaptativo de Dormand–Prince (4–5) que mantiene un control sobre el error local, ajustando el paso de tiempo en cada paso de la integración. La búsqueda visual de islas se hace a través de las secciones de Poincaré; en la figura 4.6 éstas se muestran para el sistema con potencial armónico. La figura revela la ausencia de “hoyos” visibles que indiquen la presencia de islas en la región explorada durante el tiempo total de integración de  $1.25 \times 10^7$ .

Las regiones en el plano denominadas nuloclinas (nullclines), que son aquellas para las cuales el campo vectorial normal al plano se hace cero [Izh07], no son atravesadas por la trayectoria puesto que por construcción las órbitas que pueden atravesar la sección de Poincaré

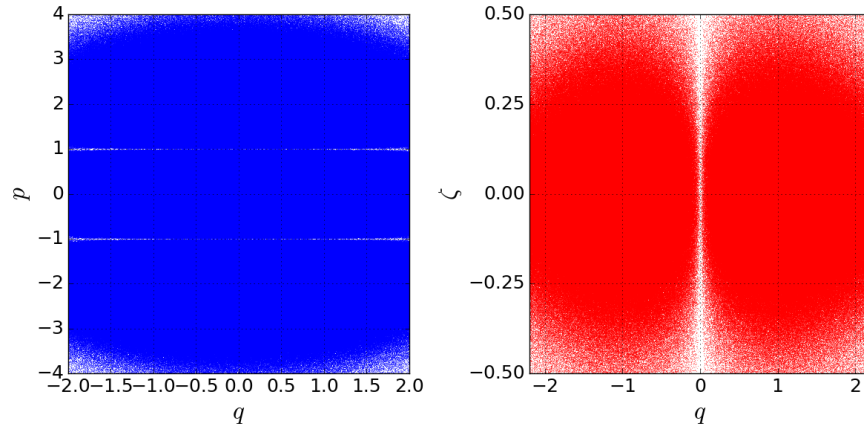


Figura 4.6 Secciones de Poincaré para el potencial armónico. Alrededor de  $3 \times 10^7$  cruces son mostrados para la sección  $\zeta = 0$  (izquierda) y  $3 \times 10^6$  para la sección  $p = 0$  (derecha). Se observan además las líneas nuloclinas para  $p = \pm 1$  (izquierda) y  $q = 0$  (derecha).

son justo las de componente normal diferente de cero; así las regiones que no son llenadas por la trayectoria en la figura 4.6 no se explican apelando a la ergodicidad sino a la forma de visualización escogida. Las secciones para el resto de los potenciales se encuentran en [TBS17]; los resultados son muy similares a los mostrados para el caso del potencial armónico.

Considerando que existe un mar caótico, procedemos a una verificación indirecta de la relación (2.56). Ésta se hace siguiendo el análisis de las distribuciones marginales. Para esto, se toma una condición inicial aleatoria, se integra por un tiempo considerablemente largo ( $t = 1.25 \times 10^7$ ) el sistema (4.16)–(4.18) y se calculan los histogramas empíricos con base en los puntos que visita la trayectoria ( $dt_{\text{muestreo}} = 0.125$ ); si la relación (2.56) se satisface entonces los histogramas deben coincidir con las distribuciones marginales calculadas a partir de (4.19). Los resultados para el potencial tipo sombrero Mexicano se encuentran en la figura 4.7, validando la ergodicidad. Para los otros potenciales ver [TBS17]. Las distribuciones marginales son calculadas como

$$\begin{aligned}
 f(q) &= \int \int \rho(p, q, \zeta) dp d\zeta \\
 &= \int \int \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\mathcal{Z}} f_{\text{logistico}}(\zeta) dp d\zeta \\
 &= \int \frac{e^{-\beta(p^2/2 + (-q^2/2 + q^4/4))}}{\mathcal{Z}} dp \\
 &= \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \frac{e^{-\beta(-q^2/2 + q^4/4)}}{\mathcal{Z}}; \tag{4.22}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f(p) &= \int \int \rho(p, q, \zeta) dq d\zeta \\
&= \int \frac{e^{-\beta(p^2/2 + (-q^2/2 + q^4/4))}}{\mathcal{Z}} dq \\
&= e^{-\beta p^2/2} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}};
\end{aligned} \tag{4.23}$$

y finalmente

$$\begin{aligned}
f(\zeta) &= \int \int \rho(p, q, \zeta) dq dp \\
&= f_{\text{logístico}}(\zeta).
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Este acuerdo entre las densidades marginales y los histogramas empíricos valida de manera débil la ergodicidad. Una manera más fuerte es a través de la convergencia en la distribución global (4.19). Para esto se requiere considerar una distancia entre distribuciones que dé cuenta de la separación entre la distribución empírica y la teórica. Si el sistema es ergódico en el límite  $t \rightarrow \infty$  dicha distancia debe ir a cero. En el espacio de distribuciones, existen diferentes medidas de distancia. Entre las dos más populares están la divergencia de Kullback–Leibler y la distancia de Hellinger [BSP11]. A diferencia de la primera, la distancia de Hellinger es simétrica respecto a las distribuciones consideradas, i.e.  $D_H(f||g) = D_H(g||f)$ ; siendo  $f$  y  $g$  dos densidades de probabilidad. Esta característica la hace más atractiva en ciertas aplicaciones. En el espacio fase con coordenadas  $(q, p, \xi)$ , esta distancia se calcula como

$$D_H(f||g) = 2 \int \int \int (\sqrt{f} - \sqrt{g})^2 dq dp d\xi. \tag{4.25}$$

En la figura 4.8 se muestra su comportamiento como función del tiempo para los tres potenciales,  $f$  corresponde a la distribución global (4.19), mientras que  $g$  es la distribución empírica calculada a partir de una trayectoria usando el método de *Kernel Density Estimation* [BSP11]. Éste es un método no–paramétrico para estimar la función de densidad de probabilidad conjunta asociada a un conjunto de variables aleatorias. Mientras que los detalles son más bien técnicos, existen paquetes que se encargan de hacer dicha estimación. En este trabajo se ha utilizado la librería *statmodels* de Python para esta labor [SP10]. Los resultados de la figura revelan la convergencia de las distribuciones, validando la ergodicidad de los sistemas dinámicos construidos.

Cabe decir que no solo las técnicas mostradas en esta sección, sino el esquema computacional para cualquier sistema unidimensional con cualquier tipo de integrador y termostato (en el marco de DD), han sido implementado en el lenguaje de programación Julia y hecho código abierto. Éste se encuentra como un paquete de Julia en el repositorio [TS16].

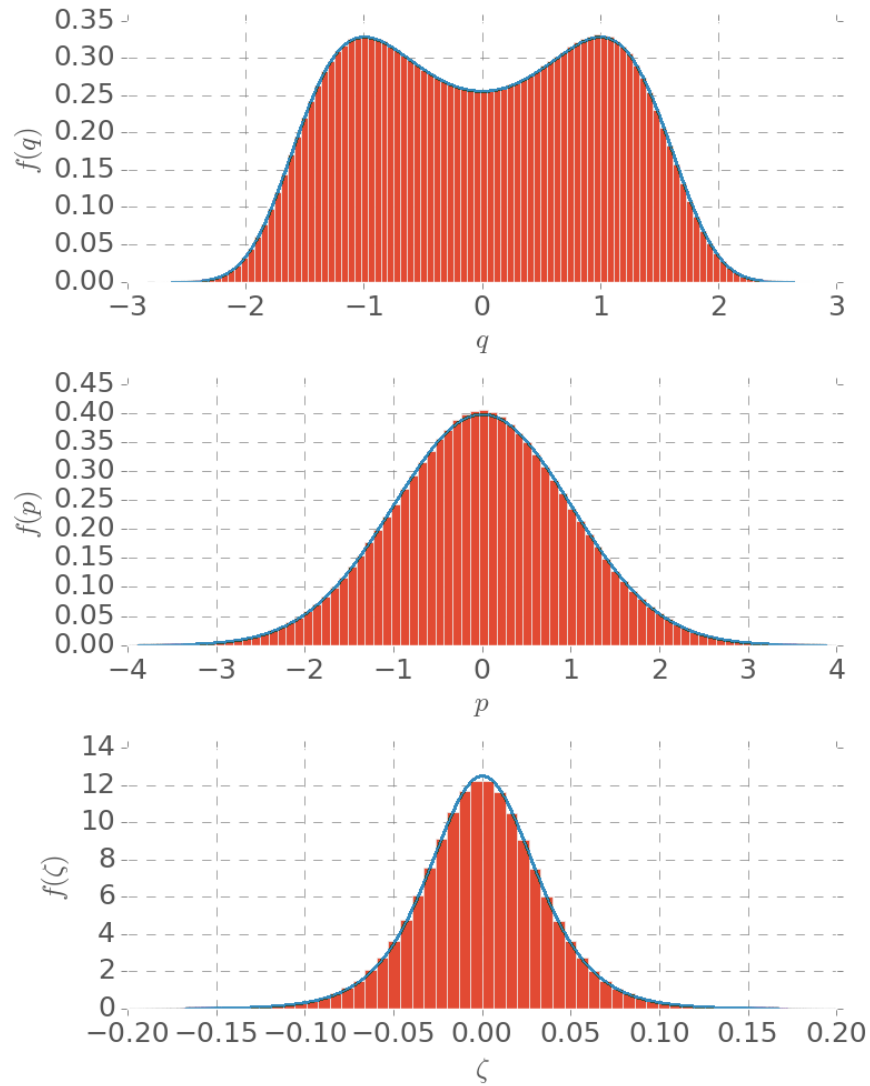


Figura 4.7 Histogramas comparados con las distribuciones marginales exactas (líneas solidas) para el potencial tipo sombrero Mexicano.

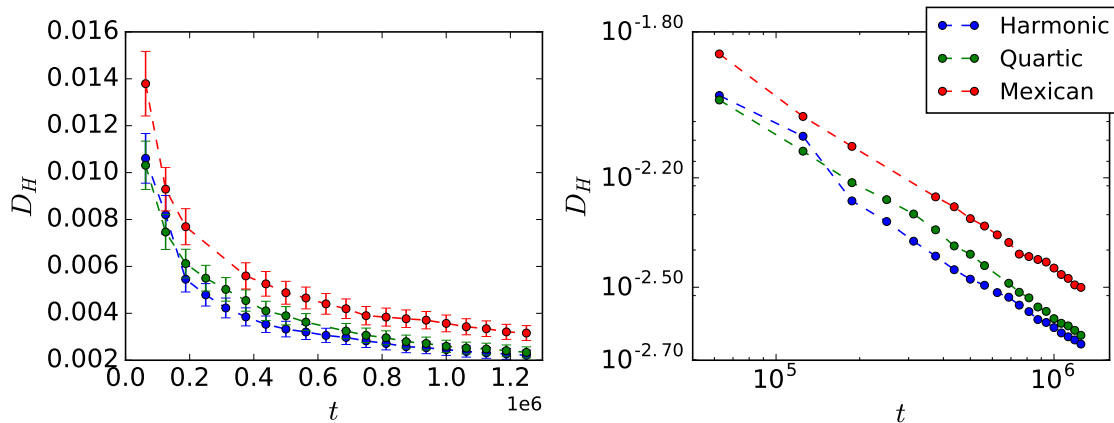


Figura 4.8 Distancia de Hellinger para los tres potenciales unidimensionales como función del tiempo de integración. El panel derecho muestra la misma información en escala log-log.



## 4.4. Sistema de Lennard-Jones en el ensemble canónico

Los sistemas con potencial de Lennard-Jones, junto con el de esferas duras; son quizás los más antiguos simulados con las técnicas de dinámica molecular modernas [AT89]. Sus detalles de simulación están totalmente bajo control por cualquier científico del área de materia condensada. El objetivo de usar este sistema modelo en nuestro caso es para ilustrar que el método desarrollado en las secciones anteriores permite su uso dentro de los métodos de la dinámica molecular y que el integrador geométrico resulta adecuado para el sistema dinámico obtenido [Sad02].

Los parámetros de la simulación que se discutirán en esta sección básicamente son idénticos a aquellos utilizados en la simulación del ensemble microcanónico (sección 2.4). Debido a que se fija la velocidad del centro de masa igual a cero, se garantiza que no hay un desplazamiento neto de las partículas y que el sistema analizado es un sistema estacionario en el sistema de referencia del “laboratorio”. Cabe resaltar que esta condición nos sitúa en un ensemble muy particular en el que no sólo se conserva el invariante (3.60) sino que también el momento lineal del centro de masa,  $P = \sum p_i$ . Así, el ensemble bajo consideración tendría la siguiente medida invariante (c.f., medida (3.61)):

$$d\mu = e^{n\nu} \delta \left( H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \frac{\ln f(\zeta)}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu - C \right) \delta(P - C_1) d^n q d^n p d\zeta d\nu. \quad (4.26)$$

Esto parecería modificar en sus raíces la teoría desarrollada hasta el momento. No obstante, en la referencia [Mel00] se analiza la distribución de sistemas con constricciones adicionales, concluyendo que la dinámica se ve inalterada en la medida en que se sustituyan los grados de libertad en las ecuaciones de movimiento por los grados reales. En nuestro caso, fijar el momento lineal a cero reduce por tres los grados de libertad, así consideraremos en las ecuaciones de movimiento el valor  $n = 3N - 3$ .

En este punto, conviene fijar el esquema de simulación a emplear, adaptando el presentado en la sección 2.4 para el ensemble microcanónico y recordando que el objetivo es usar el integrador geométrico introducido en la sección 3.4 para dos tipos de distribución del termostato  $f(\zeta)$ .

- **Inicialización.** Además de las posiciones y velocidades iniciales (definidas por la temperatura del termostato  $T_{\text{th}}^* = 1/\beta$ ), se se da un valor inicial para el par  $(\zeta_0, \nu_0)$ . Como convención se utilizará  $(\zeta_0 = \text{rand}(), \nu_0 = 0)$ , siendo  $\text{rand}()$  un número aleatorio escogido con distribución uniforme entre 0 y 1. Además se elige la función  $f(\zeta)$  que determinará el termostato a ser utilizado.
- **Integración.** Por cada paso de tiempo  $\Delta t^* = \tau$  se integran las ecuaciones de movimiento (3.55)–(3.58) con el integrador geométrico. Esto se hace siguiendo el esquema de la ecuación (3.75), así:

Distribución	$f(\zeta)$	Parámetro
Gaussiana	$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi Q}} \exp\left(-\frac{\beta\zeta^2}{2Q}\right)$	$Q$
Logística	$\frac{\exp(\zeta - c)}{(1 + \exp(\zeta - c))^2}$	$c$

Cuadro 4.2 Distribuciones  $f(\zeta)$  usada para las simulaciones moleculares.

- **Flujo debido al termostato.** Se actualizan las variables  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta, \nu)$  de acuerdo a la ecuación (3.79).
  - **Flujo mecánico.** Se actualizan las variables  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  de acuerdo a la ecuación (2.77).
  - **Flujo debido al termostato.** Nuevamente se actualizan las variables  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \zeta, \nu)$  de acuerdo a la ecuación (3.79).
- **Medición.** Por cada paso de tiempo  $\Delta t^* = \tau$  se mide la energía cinética del sistema,  $K^* = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2$ , y la energía potencial,  $U^* = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V^{\text{sf}}(r_{ij})$ . Al igual se mide el invariante  $I = K^* + U^* - \frac{\ln f(\zeta)}{\beta} + \frac{n}{\beta}\nu$  de la ecuación (3.60).
  - **Terminación.** Los dos pasos anteriores se repiten por  $t/\Delta t^*$  ciclos, siendo  $t$  el tiempo total de integración.

Se considerarán dos elecciones para  $f(\zeta)$ : la primera corresponde a una Gaussiana que como ya se ha discutido origina la dinámica de Nosé–Hoover. La segunda corresponde a la distribución logística parametrizada por la media (4.2). Pese a que se ha mencionado las ventajas y simetrías de las ecuaciones de movimiento asociadas a la elección de la distribución logística parametrizada por la escala (4.7), resulta relevante mostrar que el método no depende de la paridad de la distribución. En la tabla 4.2 se dan explícitamente las funciones consideradas junto con el parámetro que se utilizó para fijar la interacción con el termostato.

Las figuras 4.9 y 4.10 revelan que después de un tiempo de integración de alrededor  $t^* = 5$  ( $0.11 \mu\text{s}$ ) se observan fluctuaciones de la temperatura del sistema ( $T_{\text{sys}}^*$ ) alrededor de la temperatura del termostato ( $T_{\text{th}}^*$ ). La primera es calculada según la fórmula

$$T_{\text{sys}}^*(t) = \frac{2K^*(t)}{n}, \quad (4.27)$$

donde  $K^*$  es la energía cinética del sistema y  $n = 3N - 3$ . Aún cuando la temperatura del sistema cualitativamente fluctúe alrededor de la temperatura fijada por el termostato, debe estudiarse si las fluctuaciones de la energía cinética corresponden a la distribución de equilibrio  $\rho_{\text{eq}}(K^*) =: f(K^*)$  en el ensemble canónico, a saber [GNS12]

$$f(K^*) = \frac{e^{-\beta K^*} \beta^{\frac{n}{2}} (K^*)^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}, \quad (4.28)$$

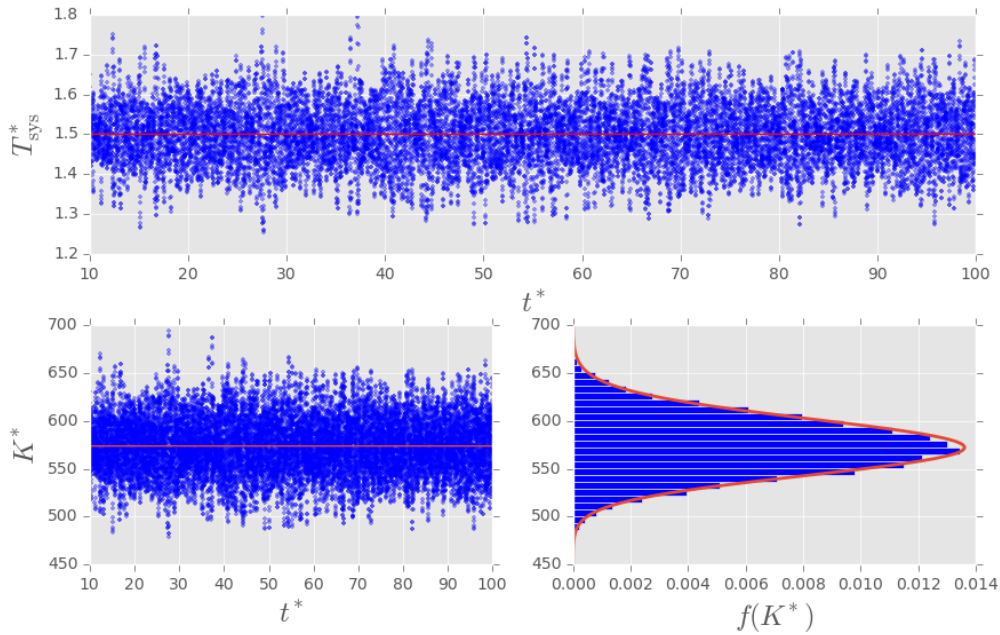


Figura 4.9 Evolución de la temperatura reducida del sistema en equilibrio con el termostato gaussiano a una temperatura reducida de  $T_{\text{th}}^* = 1.5$ . Adicionalmente, se muestra el comportamiento de la energía cinética reducida  $K^*$  y su distribución numérica  $f(K^*)$ , comparada con la distribución teórica (4.28). Imagen tomada del artículo [TSB16].

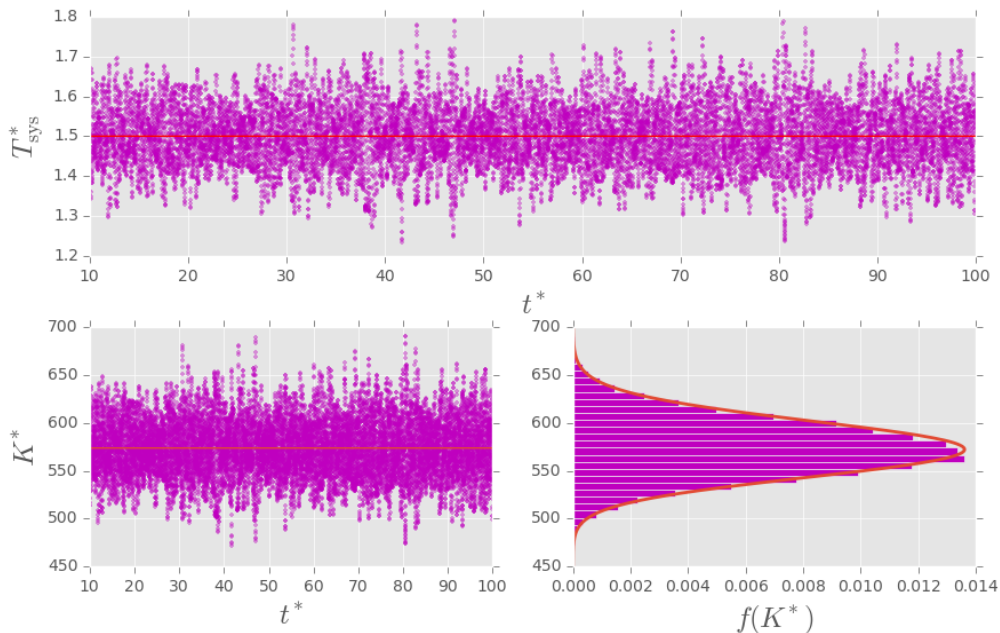


Figura 4.10 Evolución de la temperatura reducida del sistema en equilibrio con el termostato logístico a una temperatura reducida de  $T_{\text{th}}^* = 1.5$ . Adicionalmente, se muestra el comportamiento de la energía cinética reducida  $K^*$  y su distribución numérica  $f(K^*)$ , comparada con la distribución teórica (4.28). Imagen tomada del artículo [TSB16].

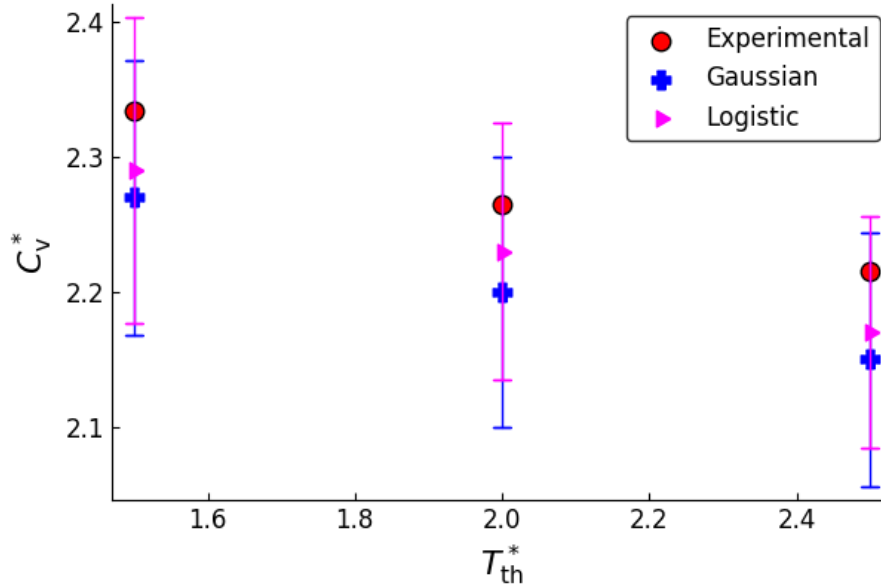


Figura 4.11 Capacidad calorífica reducida estimada bajo las distintas dinámicas a diferentes temperaturas ( $T_{th}^* = 1.5$ ,  $T_{th}^* = 2.0$  and  $T_{th}^* = 2.5$ ). Las barras de error representan la desviación estándar del resultado correspondiente a 50 realizaciones distintas de la simulación.

pues esto da cuenta de que el sistema mecánico efectivamente está en el ensemble deseado. Esto se ha considerado en las figuras para los dos termostatos. Es un hecho que el sistema no solo fluctúa térmicamente alrededor del equilibrio sino que su variación sigue la distribución (4.28). Éste es un test fuerte que valida no solo el método teórico diseñado sino su integrador asociado.

En la figura 4.11 además se estima la capacidad calorífica del sistema a partir de las fluctuaciones de la energía a distintas temperaturas, siguiendo la ecuación [GNS12]

$$C_v^* = \frac{\langle (H^* - \langle H^* \rangle)^2 \rangle}{N \langle T_{sys}^* \rangle^2}, \quad (4.29)$$

donde los promedios son calculados con respecto al tiempo (en el equilibrio). La gráfica 4.11 muestra que la estimación es buena y nuevamente confirma que el sistema efectivamente se encuentra en el ensemble canónico.

Finalmente, se estudió la conservación del invariante (3.60). Esto se presenta en la figura 4.12; es un hecho que el integrador mantiene el invariante acotado y así no hay un “drift” en dicha cantidad. Éste es un test adicional para deducir que el sistema efectivamente se presenta en el ensemble canónico. La comparación con el integrador Gear puede encontrarse en [TSB16]; adicionalmente conviene mencionar que el sistema de Nosé–Hoover con el integrador geométrico adaptado a este termostato puede verse en un caso más complejo (simulación de una proteína en agua) en la referencia [IK98].

El análisis de este sistema modelo confirma que el termostato Gaussiano o de Nosé–Hoover es adecuado para la simulación molecular de sistemas de varios grados de libertad, pese a los problemas que presenta en sistemas de bajas dimensiones. De hecho con las simulaciones

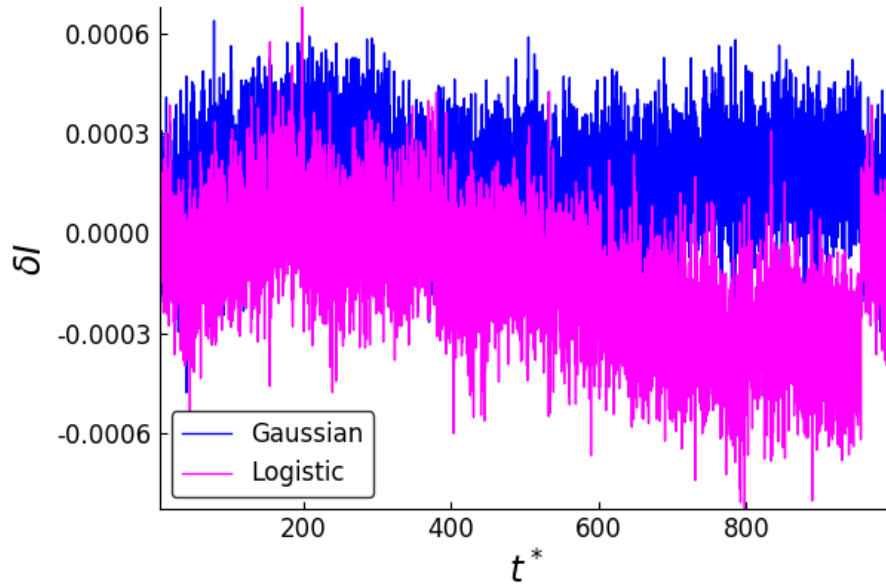


Figura 4.12 Evolución del error relativo en el invariante  $\delta I := \frac{I(t^*) - I(t_{\text{eq}}^*)}{I(t_{\text{eq}}^*)}$  después de que el equilibrio ha sido alcanzado ( $t_{\text{eq}}^* = 5.0$ ). Una simulación aleatoria fue escogida a la temperatura del termostato  $T_{\text{th}}^* = 1.5$ .

realizadas no se obtiene algún criterio evidente que permita discernir si alguna de las dos distribuciones es superior para estudiar este sistema en equilibrio. Será necesario entonces recurrir a cantidades dinámicas como las funciones de autocorrelación para tener más elementos físicos (ver por ejemplo el análisis en [LNT09] donde se introduce el termostato Hoover–Langevin apelando al comportamiento dinámico del sistema en equilibrio).

# Capítulo 5

## Conclusiones y trabajo futuro

Este trabajo se propuso la búsqueda de ecuaciones dinámicas deterministas que fueran compatibles con la descripción probabilística sobre espacios continuos de dimensión finita. Esta búsqueda nos llevó hacia los dominios de las variedades de contacto, y en particular hacia los flujos Hamiltonianos definidos sobre éstas. La base del método que denominamos *Contact Density Dynamics* (CDD) residió en la formulación geométrica de la ecuación de Liouville y su solución para el caso de la dinámica Hamiltoniana.

Desde el punto de vista de la física nuestro trabajo resulta importante puesto que revela que el análogo de la estructura simpléctica para variedades de dimensión impar, i.e. la estructura de contacto, permite la descripción dinámica de sistemas no conservativos, del mismo modo que la estructura simpléctica lo hace para sistemas conservativos, esto es, como flujos Hamiltonianos.

En particular, nuestro interés residió en el ensemble canónico, que desde el punto de vista geométrico se asocia naturalmente a una variedad de dimensión impar, caracterizada por la extensión del espacio fase mecánico en una dimensión que para el caso codifica los efectos del baño térmico. Notamos que para este ensemble la descripción dinámica y estadística son compatibles en un esquema que modifica las ecuaciones de Hamilton con la adición de una variable dinámica que ejerce un control tipo “feedback” y que define una distribución conjunta en el espacio fase extendido. Esta idea originalmente establecida por Shuichi Nosé [Nos84] y simplificada por William Hoover [Hoo85] es refinada en este trabajo cambiando la distribución invariante asociada al termostato. Encontramos que la sustitución de la distribución Gaussiana originalmente propuesta en el esquema de Nosé–Hoover a una Logística, hace que las ecuaciones de movimiento se tornen altamente no-lineales lo cual favorece la ergodicidad del sistema dinámico y así hace sólido el puente entre ambas descripciones.

Resulta interesante que la simplificación de Hoover al esquema Hamiltoniano de Nosé radica en un escalamiento en el tiempo. La formulación original de Nosé si bien rigurosa se basaba en el muestreo de un sistema Hamiltoniano virtual a intervalos de tiempo no regulares para garantizar la obtención del ensemble canónico en las variables reales. La simplificación consistió en redefinir las variables dinámicas (en particular, los momentos) y reescalar el

tiempo de forma tal que el muestreo de la dinámica se realiza a intervalos de tiempo regulares. Una situación parecida se encuentra en este trabajo: las ecuaciones Hamiltonianas de CDD resultan complicadas de ser integradas numéricamente debido a la presencia del Hamiltoniano de contacto (una función altamente no lineal) como factor común en las ecuaciones de cada variable (ecuaciones (3.26)–(3.28)); la elección de un Hamiltoniano de contacto diferente al de CDD (redefinición de las variables dinámicas) junto con un reescalamiento en el tiempo permitió simplificar las ecuaciones de movimiento y recuperar el método de *Density Dynamics* (DD) introducido en la literatura por otro camino (ecuaciones (3.39)–(3.41)).

Nuestro trabajo no solo recupera este método sino que da un impulso al mismo con la idea de adaptarlo a dinámica molecular e introducir un integrador geométrico que permita la verificación numérica de las ecuaciones de movimiento. Más aún, al explotar la versatilidad del método con la introducción del termostato logístico pudimos resolver el problema de termostatar sistemas unidimensionales con un termostato codificado exclusivamente en un solo grado de libertad. Este resultado fue galardonado con el premio Ian Snook 2016, cuyo veredicto se encuentra en [HH17].

En sistemás más realistas como el fluido de Lennard-Jones el termostato logístico resultó tan competitivo como el de Nosé–Hoover, el cual funciona adecuadamente en este sistema [VSRT15]. Esto abre las puertas de las simulaciones de dinámica molecular a nuestro termostato como alternativa en el marco de los métodos deterministas.

También cabe apuntar que la introducción de un nuevo termostato desde el punto de vista fundamental, relacionado con la “naturaleza” del termostato, o desde el punto de vista práctico relacionado con la posibilidad de realizar experimentalmente el sistema dinámico conjunto es un tema de interés; como ejemplo cabe mencionar el termostato logarítmico introducido en el 2012 por Peter Hänggi y colaboradores [CZTH12].

A continuación mencionaremos algunas perspectivas como posible trabajo futuro.

- Resulta interesante estudiar para los casos donde probamos la ergodicidad, qué tan apropiado resulta el método como generador de números (pseudo-)aleatorios de acuerdo a la distribución invariante. Esto es, aplicar los métodos estadísticos tipo *diehard* para la secuencia generada por la dinámica (ver [Gol10, Gen06]).
- Una ruta prometedora es combinar las ideas presentadas en este trabajo con métodos Monte Carlo y construir el análogo del método *Hamiltonian Monte Carlo*. En esta dirección una propuesta que combina ideas de la dinámica Hamiltoniana de contacto con cadenas de Markov ha sido introducida por Michael Betancourt para el muestreo de distribuciones multimodales [Bet14].
- El sistema de ecuaciones que se probó ergódico depende paramétricamente del parámetro  $Q$ , que representa el grado de interacción con el termostato (ecuaciones (4.16)–(4.18)). Como se mencionó en la sección 4.3 no todo valor de  $Q$  es apropiado puesto que en el límite  $Q \rightarrow \infty$  el sistema es un sistema Hamiltoniano usual cuya dinámica queda

---

atrapada en superficies de energía constante. Esto sugiere que en ese límite el parámetro  $Q$  puede entenderse como un parámetro perturbativo y la ergodicidad para cierto régimen finito del parámetro no puede ser alcanzada. La exploración de este régimen mediante técnicas de teoría KAM ha sido utilizada para estudiar la no-ergodicidad de Nosé–Hoover [LLM07, LLM09] y su extensión al análisis del termostato logístico acoplado a ciertos sistemas mecánicos es interesante, por decir lo menos.

- En las secciones 3.2 y 3.3 se hizo la deducción del conjunto de ecuaciones (3.26)–(3.28) del método CDD y del conjunto (3.39)–(3.41) de DD, considerándolas como dinámicas Hamiltonianas de contacto cuyo generador es la entropía de la distribución a ser muestreada. El análisis de estas ecuaciones, desde el punto de vista de la teoría de la información merece ser explorado, puesto que en la termodinámica estadística de sistemas fuera de equilibrio dicho punto de vista es cada vez más importante, a tal grado que la segunda ley ha podido ser refinada vía expresiones que involucran, por ejemplo, la llamada entropía de Kullback–Leibler [KPVdB07, Jar11].
- En las simulaciones nos hemos restringido a la aplicación de las ecuaciones en sistemas simples con potenciales modelo. El estudio de sistemas moleculares complicados donde el potencial requiera ser calculado “sobre la marcha” (“on-the-fly”) tal como se hace en la dinámica molecular moderna a través de nuestras ecuaciones es una posibilidad que merece ser explorada en trabajos futuros (ver [MH09]).





# Bibliografía

- [Ama16] Shu-ichi Amari. *Information Geometry and its Applications*. Springer, 2016.
- [AMM78] Ralph Abraham, Jerrold E Marsden, and Jerrold E Marsden. *Foundations of Mechanics*, volume 36. Benjamin/Cummings Publishing Company Reading, Massachusetts, 1978.
- [Arn89] Vladimir Igorevich Arnold. *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, volume 60. Springer Science & Business Media, 1989.
- [Asi65] Isaac Asimov. *A Short History of Chemistry*. Doubleday, 1965.
- [AT89] Mike P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford university press, 1989.
- [Bal75] Radu Balescu. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. John wiley & sons, 1975.
- [Bar05] Roberto Barrio. Performance of the Taylor series method for ODEs/DAEs. *Applied Mathematics and Computation*, 163(2):525 – 545, 2005.
- [BBL<sup>+</sup>17] Michael Betancourt, Simon Byrne, Sam Livingstone, Mark Girolami, et al. The geometric foundations of Hamiltonian Monte Carlo. *Bernoulli*, 23(4A):2257–2298, 2017.
- [BCT17] Alessandro Bravetti, Hans Cruz, and Diego Tapias. Contact Hamiltonian Mechanics. *Annals of Physics*, 376:17–39, 2017.
- [Ber16] Sylvia Berryman. Democritus. In Edward N. Zalta, editor, *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Metaphysics Research Lab, Stanford University, 2016.
- [Bet14] MJ Betancourt. Adiabatic Monte Carlo. *arXiv preprint arXiv:1405.3489*, 2014.
- [Bet17] Michael Betancourt. A conceptual introduction to Hamiltonian Monte Carlo. *arXiv preprint arXiv:1701.02434*, 2017.
- [BGGS80] G Bennetin, L Galgani, A Giorgilli, and JM Strelcyn. Lyapunov characteristic exponents for smooth dynamical systems and for Hamiltonian systems: A method for computing all of them. *Meccanica*, 15(9), 1980.
- [BLMN15] A Bravetti, CS Lopez-Monsalvo, and F Nettel. Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics. *Annals of Physics*, 361:377–400, 2015.
- [Boo86] William M Boothby. *An introduction to differentiable manifolds and Riemannian manifolds*. Academic Press, London, 1986.
- [BS15] Luis Benet and David Sanders. <https://github.com/JuliaDiff/TaylorSeries.jl>, 2015.

- [BSP11] Ayanendranath Basu, Hiroyuki Shioya, and Chanseok Park. *Statistical inference: the minimum distance approach*. CRC Press, 2011.
- [BT15] Alessandro Bravetti and Diego Tapias. Liouville’s theorem and the canonical measure for nonconservative systems from contact geometry. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 48(24):245001, 2015.
- [BT16] Alessandro Bravetti and Diego Tapias. Thermostat algorithm for generating target ensembles. *Physical Review E*, 93:022139, 2016.
- [Cal06] Herbert B Callen. *Thermodynamics & an Intro. to Thermostatistics*. John wiley & sons, 2006.
- [CC82] George Corliss and Y. F. Chang. Solving Ordinary Differential Equations Using Taylor Series. *ACM Trans. Math. Softw.*, 8(2):114–144, June 1982.
- [Coh80] Donald L Cohn. *Measure theory*, volume 165. Springer, 1980.
- [CZTH12] Michele Campisi, Fei Zhan, Peter Talkner, and Peter Hänggi. Logarithmic oscillators: ideal hamiltonian thermostats. *Physical review letters*, 108(25):250601, 2012.
- [DC11] Gerardo F Torres Del Castillo. *Differentiable manifolds: a theoretical physics approach*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [EH08] G. Wanner E. Hairer, S. P. Nørsett. *Solving Ordinary Differential Equations I*. Springer, 3rd edition, 2008.
- [EM83] Denis J Evans and GP Morriss. The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble. *Physics Letters A*, 98(8-9):433–436, 1983.
- [Ezr04a] G. S. Ezra. On the statistical mechanics of non-Hamiltonian systems: The generalized Liouville equation, entropy, and time-dependent metrics. *Journal of Mathematical Chemistry*, 35(1):29–53, 2004.
- [Ezr04b] Gregory S Ezra. On the statistical mechanics of non-hamiltonian systems: the generalized liouville equation, entropy, and time-dependent metrics. *Journal of Mathematical Chemistry*, 35(1):29–53, 2004.
- [Fec06] Marián Fecko. *Differential geometry and Lie groups for physicists*. Cambridge University Press, 2006.
- [FM15] Ikuo Fukuda and Kei Moritsugu. Double density dynamics: realizing a joint distribution of a physical system and a parameter system. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 48(45):455001, 2015.
- [FN02] Ikuo Fukuda and Haruki Nakamura. Tsallis dynamics using the Nosé-Hoover approach. *Physical Review E*, 65(2):026105, 2002.
- [FN06] Ikuo Fukuda and Haruki Nakamura. Construction of an extended invariant for an arbitrary ordinary differential equation with its development in a numerical integration algorithm. *Physical Review E*, 73(2):026703, 2006.
- [FS96] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications*. 1996.

- [Fuk01] I Fukuda. Application of the nose-hoover method to optimization problems. *Physical Review E*, 64(1):016203, 2001.
- [Gei01] Hansjörg Geiges. A brief history of contact geometry and topology. 2001.
- [Gei06] Hansjörg Geiges. Contact geometry. In *Handbook of differential geometry*, volume 2, pages 315–382. Elsevier, 2006.
- [Gei08] Hansjörg Geiges. *An introduction to contact topology*, volume 109. Cambridge University Press, 2008.
- [Gen06] James E Gentle. *Random number generation and Monte Carlo methods*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [GNS12] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [Gol10] Oded Goldreich. *A primer on pseudorandom generators*, volume 55. American Mathematical Soc., 2010.
- [GPS14] Herbert Goldstein, Charles P Poole, and John L Safko. *Classical Mechanics: Pearson New International Edition*. Pearson Higher Ed, 2014.
- [GS01] Geoffrey Grimmett and David Stirzaker. *Probability and random processes*. Oxford university press, 2001.
- [Gug45] E Ao Guggenheim. The principle of corresponding states. *The Journal of Chemical Physics*, 13(7):253–261, 1945.
- [Hal13] Brian C Hall. *Quantum theory for mathematicians*, volume 267. Springer, 2013.
- [HG14] Matthew D Hoffman and Andrew Gelman. The no-u-turn sampler: adaptively setting path lengths in hamiltonian monte carlo. *Journal of Machine Learning Research*, 15(1):1593–1623, 2014.
- [HH16] William Graham Hoover and Carol Griswold Hoover. Singly-Thermostated ergodicity in Gibbs canonical ensemble and the 2016 Ian Snook prize. *Computational Methods in Science and Technology*, 22(3):127–131, 2016.
- [HH17] W. G. Hoover and C. G. Hoover. Singly-thermostated ergodicity in gibbs canonical ensemble and the 2016 ian snook prize award. *Computational Methods in Science and Technology*, 23(1):5–8, 2017.
- [HLW06] Ernst Hairer, Christian Lubich, and Gerhard Wanner. *Geometric Numerical Integration: Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations*, volume 31. Springer Science & Business Media, 2006.
- [Hoo85] William G Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695, 1985.
- [HSH16] William Graham Hoover, Julien Clinton Sprott, and Carol Griswold Hoover. Ergodicity of a singly-thermostated harmonic oscillator. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 32:234–240, 2016.
- [Hün05] Philippe H Hünenberger. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. In *Advanced computer simulation*, pages 105–149. Springer, 2005.

- [IK98] Hisashi Ishida and Akinori Kidera. Constant temperature molecular dynamics of a protein in water by high-order decomposition of the Liouville operator. *The Journal of Chemical Physics*, 109(8):3276–3284, 1998.
- [Izh07] Eugene M Izhikevich. *Dynamical systems in neuroscience*. MIT press, 2007.
- [Jar11] Christopher Jarzynski. Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2(1):329–351, 2011.
- [JZ05] Ángel Jorba and Maorong Zou. A Software Package for the Numerical Integration of ODEs by means of High-Order Taylor Methods. *Experiment. Math.*, 14(1):99–117, 2005.
- [KBB90] Dimitri Kusnezov, Aurel Bulgac, and Wolfgang Bauer. Canonical ensembles from chaos. *Annals of Physics*, 204(1):155–185, 1990.
- [KH97] Anatole Katok and Boris Hasselblatt. *Introduction to the modern theory of dynamical systems*, volume 54. Cambridge university press, 1997.
- [KN63] Shoshichi Kobayashi and Katsumi Nomizu. *Foundations of differential geometry*, volume 1. Interscience publishers New York, 1963.
- [KPVdB07] R Kawai, JMR Parrondo, and Christian Van den Broeck. Dissipation: The phase-space perspective. *Physical review letters*, 98(8):080602, 2007.
- [Lew16] Errol G Lewars. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Springer, 2016.
- [LLM07] Frédéric Legoll, Mitchell Luskin, and Richard Moeckel. Non-ergodicity of the Nosé-Hoover Thermostatted Harmonic Oscillator. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 184(3):449–463, 2007.
- [LLM09] Frédéric Legoll, Mitchell Luskin, and Richard Moeckel. Non-ergodicity of nosé-hoover dynamics. *Nonlinearity*, 22(7):1673, 2009.
- [LM15] Ben Leimkuhler and Charles Matthews. *Molecular Dynamics: with Deterministic and Stochastic Numerical Methods*, volume 39. Springer, 2015.
- [LNT09] Ben Leimkuhler, Emad Noorizadeh, and Florian Theil. A gentle stochastic thermostat for molecular dynamics. *Journal of Statistical Physics*, 135(2):261–277, 2009.
- [LS51] Pierre Simon Laplace and Pierre Simon. A philosophical essay on probabilities, translated from the 6th french edition by frederick wilson truscott and frederick lincoln emory, 1951.
- [McL95] Robert I McLachlan. On the numerical integration of ordinary differential equations by symmetric composition methods. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16(1):151–168, 1995.
- [Mel00] Simone Melchionna. Constrained systems and statistical distribution. *Physical Review E*, 61(6):6165, 2000.
- [MH09] Dominik Marx and Jürg Hutter. Ab initio molecular dynamics. *Parallel computing*, 309(309):327, 2009.

- [MKT92] Glenn J Martyna, Michael L Klein, and Mark Tuckerman. Nosé–hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of chemical physics*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [Mol08] Cleve B Moler. *Numerical Computing with MATLAB: Revised Reprint*, volume 87. Siam, 2008.
- [Moo15] Calvin C Moore. Ergodic theorem, ergodic theory, and statistical mechanics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(7):1907–1911, 2015.
- [MQ02] Robert I. McLachlan and G. Reinout W. Quispel. Splitting methods. *Acta Numerica*, 11:341–434, 1 2002.
- [MQ06] Robert I McLachlan and G Reinout W Quispel. Geometric integrators for ODEs. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39(19):5251, 2006.
- [MTK94] Glenn J Martyna, Douglas J Tobias, and Michael L Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
- [Nau08] Robert J Naumann. *Introduction to the Physics and Chemistry of Materials*. CRC Press, 2008.
- [NB99] MEJ Newman and GT Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press: New York, USA, 1999.
- [Nos84] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [OW07] César R de Oliveira and Thiago Werlang. Ergodic hypothesis in classical statistical mechanics. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 29(2):189–201, 2007.
- [Pan16] Victor M Panaretos. *Statistics for Mathematicians: A rigorous first course*. Birkhäuser, 2016.
- [Pat86] RK Pathria. *Statistical Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1986.
- [Pat87] Adrian Patrascioiu. The ergodic-hypothesis: a complicated problem in mathematics and physics. *Los Alamos Science*, 15:263–279, 1987.
- [PB14] Puneet Kumar Patra and Baidurya Bhattacharya. Nonergodicity of the Nosé–Hoover chain thermostat in computationally achievable time. *Physical Review E*, 90(4):043304, 2014.
- [PC12] Thomas S Parker and Leon Chua. *Practical numerical algorithms for chaotic systems*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [Pop96] Paul LA Popelier. On the differential geometry of interatomic surfaces. *Canadian journal of chemistry*, 74(6):829–838, 1996.
- [PP14] Ari Pakman and Liam Paninski. Exact hamiltonian monte carlo for truncated multivariate gaussians. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 23(2):518–542, 2014.
- [PY98] Mark Pollicott and Michiko Yuri. *Dynamical systems and ergodic theory*, volume 40. Cambridge University Press, 1998.

- [Rap04] Dennis C Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge university press, 2004.
- [RC97] Anthony K Rappé and Carla J Casewit. *Molecular mechanics across chemistry*. University Science Books, 1997.
- [Rob04] Christian P Robert. *Monte carlo methods*. Wiley Online Library, 2004.
- [Sad02] Richard J Sadus. *Molecular simulation of fluids: theory, algorithms, and object-orientation*. Elsevier, 2002.
- [SARA15] Ruben Santamaria, Ludwik Adamowicz, and Hortensia Rosas-Acevedo. Microscopic pressure-cooker model for studying molecules in confinement. *Molecular Physics*, 113(7):671–682, 2015.
- [Sch80] Bernard F Schutz. *Geometrical methods of mathematical physics*. Cambridge university press, 1980.
- [Sim04] Nándor Simányi. Proof of the ergodic hypothesis for typical hard ball systems. In *Annales Henri Poincaré*, volume 5, pages 203–233. Springer, 2004.
- [Sko10] Ch Skokos. The lyapunov characteristic exponents and their computation. In *Dynamics of Small Solar System Bodies and Exoplanets*, pages 63–135. Springer, 2010.
- [SP10] Skipper Seabold and Josef Perktold. Statsmodels: Econometric and statistical modeling with python. In *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, volume 57, page 61. SciPy society Austin, 2010.
- [Ste80] W H Steeb. A comment on the generalized liouville equation. *Foundations of Physics*, 10(5):485–493, 1980.
- [TALR<sup>+</sup>06] Mark E Tuckerman, José Alejandro, Roberto López-Rendón, Andrea L JocaHim, and Glenn J Martyna. A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal–isobaric ensemble. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39(19):5629, 2006.
- [TBS17] Diego Tapias, Alessandro Bravetti, and David Sanders. Ergodicity of One-dimensional Systems Coupled to the Logistic Thermostat. *Computational Methods in Science and Technology*, 23(1):11–18, 2017.
- [TLCM01] M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti, and G. J. Martyna. Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems. *The Journal of Chemical Physics*, 115(4):1678–1702, 2001.
- [TS16] Diego Tapias and David Sanders. <https://github.com/dapias/ThermostattedDynamics.jl>, 2016.
- [TSB16] Diego Tapias, David P. Sanders, and Alessandro Bravetti. Geometric integrator for simulations in the canonical ensemble. *The Journal of chemical physics*, 145(8):084113, 2016.
- [Tuc10] M. E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford graduate texts. Oxford University Press, Oxford, 2010.

- 
- [VSRT15] G.E. Valenzuela, J.H. Saavedra, R.E. Rozas, and P.G. Toledo. Analysis of energy and friction coefficient fluctuations of a Lennard-Jones liquid coupled to the Nosé-Hoover thermostat. *Molecular Simulation*, 41(7):521–530, 2015.
- [Wei09] Frank Weinhold. *Classical and geometrical theory of chemical and phase thermodynamics*. John Wiley & Sons, 2009.





# Apéndice A

## Geometría Diferencial

En este apéndice se desarrollan los elementos de geometría diferencial necesarios para la comprensión del trabajo. Para ver con más profundidad los conceptos introducidos en el capítulo se recomiendan las referencias [KN63, Sch80, Boo86, Fec06, DC11]. De igual manera, para examinar los conceptos del vasto campo de la geometría de contacto y sus aplicaciones se recomiendan las referencias [Gei01, Gei06, BLMN15]

### A.0.1. Conceptos esenciales

*Variedades.* El objeto de estudio de la geometría diferencial son las variedades. Una variedad  $\mathcal{M}$  de dimensión  $m$  es un espacio topológico tipo Hausdorff (lo cual quiere decir que dados dos puntos arbitrarios  $p, q \in \mathcal{M}$  existen conjuntos abiertos  $U_p, U_q \subset \mathcal{M}$  tales que  $p \in U_p, q \in U_q$  y  $U_p \cap U_q = \emptyset$ ) localmente homeomorfo a  $\mathbb{R}^m$ . Recuérdese que un homeomorfismo es una función continua con inversa continua. Así para cada  $p \in \mathcal{M}$  existe un subconjunto  $p \in U \subset \mathcal{M}$  y un homeomorfismo  $\phi : U \rightarrow \mathbb{R}^m$ . Se dice que el par  $(U, \phi)$  es una carta sobre  $\mathcal{M}$ .

Asociada a la variedad  $\mathcal{M}$  existe un conjunto de cartas  $A = \{(U_\alpha, \phi_\alpha)\}$  con la propiedad que  $\mathcal{M} = \bigcup_\alpha U_\alpha$  y  $\phi_\alpha : U_\alpha \rightarrow \mathbb{R}^m$  es un homeomorfismo. Si es el caso que para dos subconjuntos  $U_\beta, U_\gamma$  se cumple que  $U_\beta \cap U_\gamma \neq \emptyset$ , entonces la función  $\phi_{\beta\gamma} := \phi_\beta \circ \phi_{\gamma^{-1}} : \phi_\gamma(U_\beta \cap U_\gamma) \rightarrow \phi_\beta(U_\beta \cap U_\gamma)$  define un mapeo de  $\mathbb{R}^m$  a sí mismo. Si resulta que  $\phi_{\beta\gamma}$  y  $\phi_{\gamma\beta}$  son diferenciables para todo par de índices  $(\beta, \gamma)$  cuyos subconjuntos asociados tienen intersección no vacía se dice que  $\mathcal{M}$  es una variedad diferenciable. Además,  $\mathcal{M}$  está dotada de un atlas definido por todas las cartas compatibles con  $A$ : una carta  $(V, \phi_V)$  es compatible con  $A$  si para todo  $\alpha$  elemento del conjunto índice de  $A$ , se cumple que  $V \cap U_\alpha = \emptyset$  o bien que en  $V \cap U_\alpha$  los mapeos  $\phi_{\alpha V}$  y  $\phi_{V\alpha}$  son diferenciables.

*Haz tangente y cotangente.* Dada la variedad diferenciable  $\mathcal{M}$  se define el espacio tangente al punto  $p \in \mathcal{M}$ , como el espacio vectorial de dimensión  $m$  asociado a  $p$ . Dicho espacio se denota como  $T_p\mathcal{M}$  y un elemento del mismo puede entenderse como el “vector tangente” asociado a una curva sobre la variedad. La unión de todos los espacios tangentes a los puntos de la

variedad se conoce como haz tangente y se denota de la siguiente manera

$$T\mathcal{M} := \bigcup_{p \in \mathcal{M}} T_p\mathcal{M}. \quad (\text{A.1})$$

El espacio vectorial dual al tangente, denotado como  $T_p^*\mathcal{M}$ , contiene los mapeos lineales  $\alpha_p \in T_p^*\mathcal{M}$  desde el espacio tangente a los reales, i.e.  $\alpha_p : T_p\mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$ . La unión de los espacios duales (o cotangentes) punto a punto define el haz cotangente

$$T^*\mathcal{M} := \bigcup_{p \in \mathcal{M}} T_p^*\mathcal{M}. \quad (\text{A.2})$$

Los elementos de  $T_p^*M$  se conocen como 1-formas diferenciales.

Un campo vectorial  $X$  es una sección del haz tangente en el sentido de que en cada punto  $p$  de la variedad define un único vector  $X_p$ . De igual manera 1-forma diferencial  $\alpha$  sobre una variedad es una sección del haz cotangente si en cada punto  $p$  define una única 1-forma  $\alpha_p$ <sup>1</sup>

*Tensores y formas diferenciales.* Dado el espacio tangente asociado al punto  $p \in \mathcal{M}$ , se define un tensor  $t_p$  de tipo  $\binom{0}{k}$  como el mapeo multilinear  $t_p : T_p\mathcal{M} \times \dots \times T_p\mathcal{M}$ . Así, una 1-forma es un tensor de tipo  $\binom{0}{1}$ . Dados dos tensores  $t_p$  de tipo  $\binom{0}{k}$  y  $s_p$  de tipo  $\binom{0}{l}$  se define el producto tensorial  $\otimes$  en términos de la acción sobre el conjunto de vectores  $(v_1, v_2, \dots, v_{k+l})$  con  $v_i \in T_p\mathcal{M}$ , como [DC11]:

$$(t_p \otimes s_p)(v_1, v_2, \dots, v_{k+l}) := t_p(v_1, \dots, v_k) \cdot s_p(v_{k+1}, \dots, v_{k+l}), \quad (\text{A.3})$$

donde  $\cdot$  denota el producto entre dos números reales. Se dice que  $t$  es un campo tensorial sobre  $\mathcal{M}$  si para cada punto  $p \in M$  define un tensor  $t_p$ . Del mismo modo, se define el tensor  $r_p$  de tipo  $\binom{k}{0}$  como el mapeo multilinear  $r_p : T_p^*\mathcal{M} \times \dots \times T_p^*\mathcal{M}$ . Es claro que un vector es un tensor de tipo  $\binom{1}{0}$ .

Una forma diferenciable  $\omega$  de orden  $k$ , o  $k$ -forma, es un campo tensorial de tipo  $\binom{0}{k}$  completamente antisimétrico; esto es, su acción sobre campos  $X_i \in TM$  satisface que

$$\omega(X_1, \dots, X_i, \dots, X_j, \dots, X_k) = -\omega(X_1, \dots, X_j, \dots, X_i, \dots, X_k). \quad (\text{A.4})$$

El espacio asociado al conjunto de formas diferenciables de orden  $k$  se denota como  $\bigwedge^k T^*\mathcal{M}$ . A partir de un campo tensorial  $t$  es posible definir su  $k$ -forma asociada

$$\mathcal{A}_t(X_1, \dots, X_k) := \frac{1}{k!} \sum_{\sigma \in S_k} (\text{sgn } \sigma) t(X_{\sigma(1)}, \dots, X_{\sigma(k)}), \quad (\text{A.5})$$

<sup>1</sup>A diferencia de los vectores y campos vectoriales, comunmente se denomina forma diferencial tanto a la que está definida sobre un punto de la variedad como a la que está definida en toda una región. En el texto no se hará énfasis en esta distinción.

donde  $S_k$  es el grupo de permutaciones de los números  $\{1, \dots, k\}$  y  $\text{sgn } \sigma$  es el signo de la permutación (1 si la permutación es par, -1 si es impar). Como ejemplo veamos el siguiente caso de orden tres

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_t(X_1, X_2, X_3) &= \frac{1}{6}(t(X_1, X_2, X_3) - t(X_1, X_3, X_2) + \\ &+ t(X_3, X_1, X_2) - t(X_2, X_1, X_3) + t(X_2, X_3, X_1) - t(X_3, X_2, X_1)). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Una manera usual de construir una forma de orden superior a partir de dos formas diferenciales es mediante el producto cuña ( $\wedge$ ). Sea  $\omega$  una  $p$ -forma y  $\eta$  una  $l$ -forma. Se define la  $(p+l)$ -forma  $\omega \wedge \eta$  como

$$\omega \wedge \eta := \mathcal{A}_{\omega \otimes \eta}. \quad (\text{A.7})$$

Se puede demostrar que en términos del producto tensorial, el producto cuña se puede desarrollar así

$$\omega \wedge \eta = \frac{1}{2}(\omega \otimes \eta - \eta \otimes \omega). \quad (\text{A.8})$$

Adicionalmente, la derivada exterior de una  $p$ -forma  $\omega$  define la  $(p+1)$ -forma  $d\omega$  como

$$\begin{aligned} d\omega(X_1, \dots, X_{p+1}) &:= \frac{1}{k+1} \left( \sum_{i=1}^{p+1} (-1)^{i+1} X_i(\omega(X_1, \dots, \hat{X}_i, \dots, X_{p+1})) \right. \\ &+ \left. \sum_{i < j} (-1)^{i+j} \omega([X_i, X_j], X_1, \dots, \hat{X}_i, \dots, \hat{X}_j, \dots, X_{p+1}) \right), \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

donde el símbolo  $\hat{X}_i$  indica que  $X_i$  es omitido en el cálculo; además el bracket  $[X_i, X_j]$  indica el bracket de Lie de dos campos vectoriales

$$[X_i, X_j]f := X_i(X_j f) - X_j(X_i f), \quad (\text{A.10})$$

para toda  $f \in C^\infty(\mathcal{M})$ . Las definiciones anteriores, si bien necesarias, requieren ser simplificadas para su sencilla manipulación. Esto se hace con la ayuda de coordenadas. Dada una carta  $(U, \phi)$  sobre  $\mathcal{M}$ , que introduce las coordenadas  $(x_1, \dots, x_m)$ , una  $p$ -forma arbitraria  $\omega$  se escribe como

$$\omega = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} \omega_{i_1 \dots i_p} dx^{i_1} \wedge \dots \wedge dx^{i_p}. \quad (\text{A.11})$$

Tomemos como ejemplo la 2-forma  $\eta$  definida en una variedad 3-dimensional dotada con coordenadas locales  $(x, y, z)$ . La expresión de  $\eta$  es

$$\eta = \eta_{xy} dx \wedge dy + \eta_{xz} dx \wedge dz + \eta_{yz} dy \wedge dz. \quad (\text{A.12})$$

De igual modo, dada la  $p$ -forma arbitraria  $\omega$ , la derivada exterior de la misma se expresa en coordenadas así:

$$d\omega = \sum_l \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} \frac{\partial \omega_{i_1 \dots i_p}}{\partial x^l} dx^l \wedge dx^{i_1} \wedge \dots \wedge dx^{i_p}, \quad (\text{A.13})$$

que para el ejemplo (A.12) es

$$\begin{aligned} d\eta &= \frac{\partial \eta_{xy}}{\partial z} dz \wedge dx \wedge dy + \frac{\partial \eta_{xz}}{\partial y} dy \wedge dx \wedge dz + \frac{\partial \eta_{yz}}{\partial x} dx \wedge dy \wedge dz \\ &= \left( \frac{\partial \eta_{xy}}{\partial z} - \frac{\partial \eta_{xz}}{\partial y} + \frac{\partial \eta_{yz}}{\partial x} \right) dx \wedge dy \wedge dz \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

*Pull-back y push-forward.* Sea  $f : \mathcal{M} \rightarrow \mathcal{N}$ , un mapeo entre variedades diferenciables (puede ser el caso que  $\mathcal{N} = \mathcal{M}$ ). Se define el push-forward de un vector  $v \in T_p \mathcal{M}$  como el vector  $f_*(v)$  definido a través del mapeo  $f_* : T_p \mathcal{M} \rightarrow T_{f(p)} \mathcal{N}$  y calculado como

$$f_*(v)(g) := v(g \circ f), \quad (\text{A.15})$$

donde  $g : \mathcal{N} \rightarrow \mathbb{R}$ , es una función de prueba. Asimismo, se define el pull-back de la 1-forma  $\alpha \in T_{f(p)}^* \mathcal{N}$  como  $f^*(\alpha)$  a través del mapeo  $f^* : T_{f(p)}^* \mathcal{N} \rightarrow T_p^* \mathcal{M}$  calculado como

$$f^*(\alpha)(v) := \alpha(f_*(v)), \quad (\text{A.16})$$

donde  $v \in T_p \mathcal{M}$  es cualquier vector de prueba. Las definiciones anteriores se extienden punto a punto para un campo vectorial o una 1-forma diferencial definidos sobre las respectivas variedades. Resulta de particular importancia el cálculo del pull-back de una  $k$ -forma diferencial, tal como la forma de volumen. Se define el pullback de la forma  $\omega \in \bigwedge^k T_{f(p)}^* \mathcal{N}$  como

$$f^*(\omega)(v_1, \dots, v_k) = \omega(f_*(v_1), \dots, f_*(v_k)), \quad (\text{A.17})$$

donde los vectores  $v_i \in T_p \mathcal{M}$ .

*Derivada de Lie.* Sea  $X$  un campo vectorial definido sobre la variedad  $\mathcal{M}$ . Denotaremos su curva integral como la curva  $C : I \rightarrow \mathcal{M}$ , con  $I \subset \mathbb{R}$  tal que  $0 \in I$ , que satisface:

$$\frac{d}{dt} C(t) = X_{C(t)}. \quad (\text{A.18})$$

La derivada de Lie del campo tensorial  $\Omega$  con respecto al campo vectorial  $X$  es la operación denotada como  $\mathcal{L}_X \Omega$  y definida como

$$\mathcal{L}_X \Omega := \lim_{t \rightarrow 0} \frac{(C_{-t})_* \Omega_{C(t)} - \Omega_{C(0)}}{t} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{C_t^* \Omega_{C(t)} - \Omega_{C(0)}}{t}, \quad (\text{A.19})$$

donde  $C_t^*$  denota el pullback del tensor  $\Omega$ , mientras que  $(C_{-t})_*$  el pushforward evaluado en  $C_t$ . Para un mapeo  $\phi : \mathcal{M} \rightarrow \mathcal{M}$  tanto el pullback  $\phi^*$  como el pushforward  $\phi_*$  son los mapeos en el haz cotangente y el tangente respectivamente inducidos por  $\phi$ .

### A.0.2. Estructura de contacto

En la sección 3.1 se define la estructura de contacto en términos de una 1-forma  $\alpha$  que introduce el elemento de volumen global (3.1). En esta sección se introduce de manera más general el concepto de variedad de contacto.

Considérese una variedad diferenciable  $\mathcal{M}$  de dimensión  $(2n + 1)$ , cuyo haz tangente es denotado por  $T\mathcal{M}$ . Una distribución  $\mathcal{D} \subset T\mathcal{M}$  define en todo punto  $p \in \mathcal{M}$  un subespacio del espacio tangente  $\mathcal{D}_p \subset T_p\mathcal{M}$ , de tal suerte que

$$\mathcal{D} = \bigcup_{p \in \mathcal{M}} \mathcal{D}_p. \quad (\text{A.20})$$

Se dice que la distribución  $\mathcal{D}$  define una estructura de contacto si es maximalmente no integrable, esto es las subvariedades  $N \subset \mathcal{M}$  que satisfacen  $TN \subset \mathcal{D}$  tienen una dimensión máxima de  $n$ . En términos de 1-formas, para todo subconjunto  $U \subset \mathcal{M}$  existe una 1-forma  $\eta$  como sección del haz cotangente  $T^*U \subset T^*\mathcal{M}$  tal que localmente

$$D = \ker(\eta), \quad (\text{A.21})$$

donde  $\ker$  se refiere al *kernel* o núcleo de la 1-forma. En el punto  $p \in U \subset \mathcal{M}$ , estos son los vectores  $v \in T_p\mathcal{M}$  que aniquilan la 1-forma  $\eta$ , esto es,  $v \in D_p$  si  $\eta(v) = 0$ . En el caso desarrollado en el texto, la 1-forma  $\eta$  está definida globalmente y la condición de máxima no-integrabilidad puede reescribirse en términos de la existencia del elemento de volumen (3.1).

La distribución de contacto  $D$ , como espacio vectorial en un punto, tiene dimensión  $2n$ . Así, ésta induce un “splitting” del haz tangente en dos partes, una caracterizada por  $D$  conocida como distribución “horizontal” y otra “vertical” caracterizada por un campo vectorial  $\xi$  que se conoce como campo de Reeb o simplemente como vector de Reeb <sup>2</sup>. Formalmente, el splitting del haz tangente se denota como

$$T\mathcal{T} = D \oplus V_\xi, \quad (\text{A.22})$$

donde  $V_\xi$  es el subespacio vertical generado por  $\xi$ .

En las coordenadas  $(q^i, p_i, \zeta)$  la distribución  $D$  tiene como generadores los siguientes campos vectoriales

$$\{\partial_{p_i}, \partial_{q^i} - p_i \partial_\zeta\} \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{A.23})$$

Mientras que el vector de Reeb  $\xi$  definido por (3.5) corresponde a  $\partial_\zeta$ .

<sup>2</sup>Las nociones de horizontalidad y verticalidad para este caso son una convención inspirada por otro concepto, que es el de conexión sobre una variedad



# Apéndice B

## Artículos principales



# Liouville's theorem and the canonical measure for nonconservative systems from contact geometry

A Bravetti<sup>1,3</sup> and D Tapias<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70543, México, DF 04510, Mexico

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70543, México, DF 04510, Mexico

E-mail: [bravetti@correo.nucleares.unam.mx](mailto:bravetti@correo.nucleares.unam.mx) and [diego.tapias@nucleares.unam.mx](mailto:diego.tapias@nucleares.unam.mx)

Received 30 December 2014, revised 29 April 2015

Accepted for publication 30 April 2015

Published 27 May 2015



## Abstract

Standard statistical mechanics of conservative systems relies on the symplectic geometry of the phase space. This is exploited to derive Hamilton's equations, Liouville's theorem and to find the canonical invariant measure. In this work we analyze the statistical mechanics of a class of nonconservative systems stemming from contact geometry. In particular, we find out the generalized Hamilton's equations, Liouville's theorem and the microcanonical and canonical measures invariant under the contact flow. Remarkably, the latter measure has a power law density distribution with respect to the standard contact volume form. Finally, we argue on the several possible applications of our results.

Keywords: non-Hamiltonian dynamics, contact geometry, invariant measure

## 1. Introduction

Statistical mechanics is one of the most powerful tools for the investigation of the collective properties of large systems and therefore it has been a great success in all fields of natural and human sciences. Nevertheless, the full formal understanding of statistical mechanics can only be achieved for conservative systems, i.e. systems whose description can be given in terms of Hamilton's equations. Such construction is based on Hamilton's principle, symplectic geometry, Liouville's theorem and Gibbs canonical measure [1]. However, only isolated systems are conservative and therefore most of the interesting systems evade the standard treatment. A

<sup>3</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

central problem for both the theoretical development of statistical mechanics and its numerical implementations is that of finding a general description of the dynamics of non-conservative systems, including conditions for the existence of invariant measures. In all cases one is faced with two major issues. First, to derive the equations of motion and second, to prove the existence of an invariant measure along the flow.

Over the last decades, there have been many attempts to extend the statistical mechanics of standard symplectic Hamiltonian systems. One of the main motivations is the description of the dynamics of equilibrium ensembles different from the microcanonical one. In order to accomplish this task, non-Hamiltonian equations of motion have been proposed which mimic different kinds of ensembles by means of the so-called *extended systems*. Such dynamics has been extensively used to perform numerical simulations (see e.g. [2–7] for some relevant references). Later, it was shown that the structure of the equations of motion of such extended systems can be framed within an algebraic scheme through the use of generalized Poisson brackets [8–10]. Moreover, another interesting perspective on non-Hamiltonian systems has been proposed, based on a more geometric-oriented reasoning [11–13].

Here we focus on the geometric approach, since this is a natural setting for the construction of invariant tools, as geometric objects are, by construction, coordinate independent. In particular, the objective of this work is the extension of the statistical mechanics of conservative Hamiltonian systems to a class of nonconservative systems stemming from contact geometry. This choice is motivated by different reasons. First of all contact Hamiltonian dynamics is the most natural generalization of symplectic dynamics [14]. Moreover, we are prompted by the analogy with thermodynamic systems, whose phase space is a contact manifold [15–18]. Besides, recent works suggest that numerical techniques for Monte Carlo simulations can be improved by using contact flows [19]. Finally, although it is most common to formulate classical mechanics in terms of Hamilton’s equations and symplectic geometry, nevertheless the description by means of the Hamilton–Jacobi equation results in a contact phase space [20]. For all these reasons, here we provide a number of results for the statistical mechanics of the class of nonconservative contact Hamiltonian systems. Our perspective presents several desirable properties. First of all, the equations of motion are derived from the geometric picture as Hamiltonian flows (in the contact context), as in the symplectic case. Secondly, for all such systems we show that there exist both a uniform invariant measure along the orbits of the flow in which the contact Hamiltonian is conserved and a distinct invariant measure along the orbits in which it is not conserved. Remarkably, the latter measure depends only on the Hamiltonian, thus being a generalization of Gibbs’ canonical measure. In the third place, the probability distribution associated with this measure with respect to the standard contact volume form is a power law, which is the distribution encountered everywhere in nature [21]. Finally, for an elegant and natural understanding of nonconservative contact Hamiltonian systems as a generalization of the conservative case, recovering symplectic dynamics as a special case.

## 2. Symplectic geometry and the phase space of conservative systems

Conservative systems are dynamical systems for which the mechanical energy is conserved. Therefore, their description can be given in terms of the Hamiltonian function, which gives Hamilton’s equations of motion in the phase space. In particular, the phase space of a conservative system is the cotangent bundle of the configuration manifold, that is a  $2n$ -dimensional manifold  $\Gamma$  coordinatized by the particles’ generalized coordinates and momenta  $q^a$  and  $p_a$ , with  $a = 1, \dots, n$ . Such manifold is naturally endowed with a 1-form

$$\alpha = p_a dq^a, \quad (1)$$

where here and in the following Einstein's summation convention over repeated indices is assumed. The exterior derivative of  $\alpha$  defines the standard symplectic form on  $\Gamma$ , that is

$$\Omega = d\alpha = dp_a \wedge dq^a. \quad (2)$$

Given the Hamiltonian function  $H(q^a, p_a)$  on  $\Gamma$ , Hamilton's equations of motion follow from

$$-dH = \Omega(X_H, \cdot), \quad (3)$$

where  $X_H$  is the *Hamiltonian vector field* defining the evolution of the system. Therefore, the equations of motion take the standard form

$$\dot{q}^a = \frac{\partial H}{\partial p_a} \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q^a}. \quad (4)$$

A system whose evolution is governed by (4) is usually called a *Hamiltonian system*. However, in this work we want to generalize the notion of a Hamiltonian system to comprehend the case of Hamiltonian systems in contact geometry. Therefore we will refer to the dynamic system given by (4) as a *conservative system*.

The crucial problem in statistical mechanics is to find an invariant measure on the phase space for the flow  $\phi$  associated to the equations of motion. Geometrically, an *invariant measure*  $\mu$  is a volume form on  $\Gamma$  such that

$$\phi_t^*(\mu_t) = \mu \quad (5)$$

for any  $t$ , where  $\phi_t^*$  represents the pullback induced by the flow<sup>4</sup>. We always assume that the measure on  $\Gamma$  is given in terms of a probability density  $\rho(q^a, p_a)$ , which means that  $d\mu$  can be written as  $d\mu = \rho(q^a, p_a)dx$ , where  $dx$  is a short form to indicate the volume element of  $\Gamma$ . In the usual statistical mechanics of conservative systems, the phase space is a symplectic manifold equipped with the standard volume element  $\Omega^n$ , where  $\Omega$  is given by (2). Liouville's theorem can be written in a compact and geometric form as

$$\mathfrak{L}_{X_H} \Omega = 0, \quad (6)$$

where  $\mathfrak{L}_{X_H}$  denotes the Lie derivative with respect to the symplectic flow  $X_H$  associated with the Hamiltonian  $H$ —cf equation (4). This means that the volume element  $\Omega^n$  is invariant along any symplectic flow. Therefore  $\Omega^n$  is a natural measure on any symplectic manifold and because the space of measures on manifolds is one-dimensional, any other measure must be proportional, for some proportionality function  $\rho(q^a, p_a)$ . Moreover, the evolution of any function is governed by the Poisson brackets. Therefore, one can also find the conditions for the probability density  $\rho(q^a, p_a)$  to be invariant along the flow of  $X_H$ , resulting in Liouville's equation

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0. \quad (7)$$

Solutions to equation (7) can be found easily. For example, if  $\rho$  is positive, integrable and depends only on the Hamiltonian, then the resulting measure  $d\mu \equiv \rho(H)\Omega^n$  is an invariant of the flow. This fact is of central importance in statistical mechanics, because it guarantees—

<sup>4</sup> In usual statistical applications based on symplectic Hamiltonian flow the invariant measure is most naturally defined in terms of the pushforward. However, in this work we consider a dynamics based on the contact Hamiltonian flow (cf section 3.1), which can exhibit fixed points that obstruct the pushforward [19]. Therefore a definition by means of the pullback seems more appropriate in this case.

together with other hypotheses such as *ergodicity* or the more recent concept of *typicality* [22, 23]—that one can perform measures along the evolution of the system and exchange time averages with ensemble averages, which is the starting point of all statistical mechanical calculations [1].

### 3. Nonconservative contact Hamiltonian systems

Nonconservative systems are ubiquitous in nature. In fact, strictly speaking, only abstract isolated systems for which one can write down completely the microscopic dynamics are conservative [24]. Therefore, the majority of systems cannot be thought as conservative. When the system is nonconservative, its dynamics cannot be given in terms of a standard mechanical Hamiltonian function as in (4). As an example, we consider here the simplest dissipative system, whose dynamical equations can be given as

$$\dot{q}^a = \frac{\partial H}{\partial p_a} \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q^a} - \alpha p_a. \quad (8)$$

The term  $\alpha p_a$  in the second equation is obviously a nonconservative force (it is a dissipative term), and hence it cannot be derived from a Hamiltonian function in the standard symplectic picture of the phase space. This is the reason why nonconservative systems are usually referred to as *non-Hamiltonian systems*. However, we will propose in the next section a Hamiltonian formulation for a large class of such systems, including the basic example provided in (8), by simply assuming that the phase space in this case has to be a contact manifold. Hence, we will simply refer to such systems as *contact Hamiltonian systems* [16]. It is important to remark at this point the two most relevant problems for the formulation of the statistical mechanics of nonconservative systems:

- (i) the equations of motion have to be provided by some other means, due to the fact that dissipative terms cannot be achieved from Hamilton's equations (4).
- (ii) The divergence of the flow, defined by the relation [12]

$$\mathcal{L}_X \Omega = (\operatorname{div}_\Omega X) \Omega, \quad (9)$$

in this case does not vanish, and therefore the standard Liouville theorem does not apply. Thus one needs to prove for any such flow the existence of an appropriate invariant measure.

In the following we will provide new geometric results that are useful for the statistical mechanics of contact Hamiltonian systems. We will show that this picture can be seen as a natural generalization of the classical (symplectic) formulation of the phase space of conservative systems. Moreover, our formulation automatically resolves the problems (i) and (ii) stated above.

#### 3.1. Review of contact Hamiltonian systems

Let us start now by reviewing briefly some concepts of contact geometry that will be useful later (see e.g. [14–18] for more details). A *contact manifold*  $\mathcal{T}$  is a  $(2n + 1)$ -dimensional manifold endowed with a 1-form  $\eta$  that satisfies the non-integrability condition

$$\eta \wedge (d\eta)^n \neq 0. \quad (10)$$

The left-hand side in (10) thus provides the *standard volume form* on  $\mathcal{T}$ , analogously to (2) for the symplectic case. Associated to  $\eta$  there is always a global vector field  $\xi$ —the *Reeb vector field*—defined uniquely by the two conditions

$$\eta(\xi) = 1 \quad \text{and} \quad d\eta(\xi, \cdot) = 0. \quad (11)$$

Now we want to define the dynamics in the phase space  $\mathcal{T}$ . Using Cartan’s identity

$$\mathcal{L}_{X_h}\eta = d\eta(X_h, \cdot) + d[\eta(X_h)](\cdot) \quad (12)$$

and the 1-form  $\eta$ , we can associate to every differentiable function  $h: \mathcal{T} \rightarrow \mathbb{R}$ , a vector field  $X_h$ , called the *Hamiltonian vector field generated by  $h$* , defined through the relation

$$h = \eta(X_h), \quad (13)$$

and we say that  $h$  is a *contact Hamiltonian* [14–16]. Equations (12) and (13) define the contact Hamiltonian dynamics and are the analogue of (3) in the symplectic case.

Using the above identification between vector fields and functions on  $\mathcal{T}$ , one can define the *Jacobi brackets*

$$\{\eta(X), \eta(Y)\}_\eta = \eta([X, Y]) \quad (14)$$

which give a Lie algebra structure to functions over  $\mathcal{T}$  and are the contact analogue of the Poisson brackets of symplectic geometry [17]. When the 1-form  $\eta$  defining the contact structure and the Hamiltonian function  $h$  are fixed on  $\mathcal{T}$ , we say that the quadruple  $(\mathcal{T}, \mathcal{D}, \eta, h)$  is a *contact Hamiltonian system* [16].

Additionally, it is always possible to find a set of local (Darboux) coordinates  $(S, q^a, p_a)$  for  $\mathcal{T}$  such that the 1-form  $\eta$  can be written as

$$\eta = dS + p_a dq^a. \quad (15)$$

The Reeb vector field is given in local Darboux coordinates by  $\xi = \frac{\partial}{\partial S}$  and generates a natural splitting of the tangent bundle, that is

$$T\mathcal{T} = V_\xi \oplus \mathcal{D}, \quad (16)$$

where  $V_\xi$  is the *vertical* sub-space generated by  $\xi$  and  $\mathcal{D}$  is the *horizontal (contact)* distribution given by  $\mathcal{D} = \ker\eta$ . It is always possible to find locally a basis of the tangent space which is adapted to the splitting (16), given by [17]

$$\left\{ \xi, \hat{P}^i, \hat{Q}_i \right\} = \left\{ \frac{\partial}{\partial S}, \frac{\partial}{\partial p_i}, p_i \frac{\partial}{\partial S} - \frac{\partial}{\partial q^i} \right\}. \quad (17)$$

Remarkably, the vectors of such basis satisfy the commutation relations

$$\left[ \hat{P}^i, \hat{Q}_j \right] = \delta_j^i \xi, \quad \left[ \xi, \hat{P}^i \right] = 0 \quad \text{and} \quad \left[ \xi, \hat{Q}_i \right] = 0, \quad (18)$$

and therefore the contact phase space is locally isomorphic to the  $n$ th Heisenberg group [17].

Let  $(\mathcal{T}, \mathcal{D}, \eta, h)$  be a contact Hamiltonian system. In local Darboux coordinates the Hamiltonian vector field  $X_h$  takes the form

$$\begin{aligned}
 X_h &= \left( h - p_a \frac{\partial h}{\partial p_a} \right) \frac{\partial}{\partial S} \\
 &+ \left( p_a \frac{\partial h}{\partial S} - \frac{\partial h}{\partial q^a} \right) \frac{\partial}{\partial p_a} \\
 &+ \left( \frac{\partial h}{\partial p_a} \right) \frac{\partial}{\partial q^a}.
 \end{aligned} \tag{19}$$

In terms of the adapted basis introduced in (17), we can express the action of  $X_h$  on a function  $f$  as

$$X_h f = h \xi(f) + \hat{Q}_a(h) \hat{P}^a(f) - \hat{P}^a(h) \hat{Q}_a(f). \tag{20}$$

We say that a function  $f \in C^\infty(\mathcal{T})$  is a *first integral* of the contact Hamiltonian system  $(\mathcal{T}, \mathcal{D}, \eta, h)$  if  $f$  is constant along the flow of  $X_h$ , that is if  $X_h f = 0$ . From the above equation (20) it follows in general that

$$X_h h = h \xi(h), \tag{21}$$

and therefore the Hamiltonian function itself is not in general a first integral of its flow. Indeed  $h$  is a first integral if and only if it is a *basic function*, i.e.  $\xi(h) = 0$ . Finally, it is worth noting that equation (20) implies that for every function  $f$  that depends only on  $h$

$$X_h f(h) = h \xi(f(h)) = h f'(h) \xi(h) \tag{22}$$

and as a consequence, any  $f(h)$  in general is constant only along the flow lines with  $h = 0$ .

According to equation (19), the flow of  $X_h$  can be explicitly written in Darboux coordinates as

$$\dot{S} = h - p_a \frac{\partial h}{\partial p_a}, \tag{23}$$

$$\dot{p}_a = -\frac{\partial h}{\partial q^a} + p_a \frac{\partial h}{\partial S}, \tag{24}$$

$$\dot{q}^a = \frac{\partial h}{\partial p_a}, \tag{25}$$

where its similarity with Hamilton's equations of symplectic mechanics is manifest—c.f. Equation (4). In fact, these are the generalization of Hamilton's equations to a contact manifold. In particular, when  $h$  is a basic function equations (24) and (25) give exactly Hamilton's equations. Finally, let us note that (23) is an extra equation for the evolution of the variable  $S$ . Such equation can be rewritten by means of (25) as  $\dot{S} = h - p_a \dot{q}^a$ , suggesting that  $S$  is a generalization of Hamilton's principal function to the contact case. Equations (23)–(25) generalize the symplectic equations (4) and therefore can include a large class of models, such as e.g. the basic dissipative systems in (8) or the more sophisticated 'thermostatted dynamics' [1, 7]. However, the difference with previous proposals is that in our approach the equations of motion follow from a (contact) Hamiltonian.

### 3.2. Invariant distributions for nonconservative contact Hamiltonian systems

Now let us apply the machinery of contact Hamiltonian flows to derive the invariant measure for this class of nonconservative systems. From equation (19), it is easy to see that

$$\mathfrak{L}_{X_h} \eta = \xi(h) \eta \tag{26}$$

and that

$$\mathfrak{L}_{X_h} (\eta \wedge (d\eta)^n) = (n + 1) \xi(h) (\eta \wedge (d\eta)^n). \tag{27}$$

Therefore, recalling the definition of the divergence of a flow—equation (9)—we find from equation (27) that the divergence of any contact Hamiltonian system with respect to the standard contact volume form  $\eta \wedge (d\eta)^n$  is given by

$$\operatorname{div} X_h = (n + 1) \xi(h). \tag{28}$$

The first consequence of this expression is that we can easily recover the standard conservative case. In fact, we can think of a conservative system in this more general formalism as a system for which  $h = H(q^a, p_a)$ . This means that we are assuming that the Hamiltonian describing the system is a standard symplectic Hamiltonian. Therefore, in such case the system (23)–(25) reads

$$\dot{S} = H(q^a, p_a) - p_a \dot{q}^a, \tag{29}$$

$$\dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q^a}, \tag{30}$$

$$\dot{q}^a = \frac{\partial H}{\partial p_a}. \tag{31}$$

Equations (30) and (31) are the same as (4), while (29) states that  $S$  coincides with Hamilton’s principal function in the conservative case. Moreover, since  $h = H(q^a, p_a)$  does not depend on  $S$ , we have  $\xi(h) = 0$  and from equation (28) the divergence of the flow on the phase space vanishes, which is the basic point for the proof of the standard Liouville theorem. However, for a general contact Hamiltonian system, the function  $h$  leads to a flow with a non-vanishing divergence as in (28). Therefore, we state here two general theorems, which are the main results of this work and can be seen as the generalization of Liouville’s theorem to contact Hamiltonian dynamics.

Before stating the theorems, let us remark that from equation (21) it follows that in general of all the possible level surfaces  $h = c$ , the flow  $X_h$  is tangent only to  $h = 0$ . This implies that the orbits of the contact Hamiltonian flow split the manifold into three disconnected regions, corresponding to  $h > 0$ ,  $h = 0$  and  $h < 0$  respectively. Accordingly, we will find two different invariant measures, one corresponding to the flow with  $h = 0$  and the other to the flow with  $h \neq 0$ .

Let us begin with the level surface  $h^{-1}(0)$ . The following theorem provides an invariant measure for orbits of the contact flow in this surface. Moreover, we show that it is a uniform (microcanonical) distribution.

**Theorem 1 (Microcanonical invariant measure on  $h^{-1}(0)$ ).** *For any nonconservative system (23)–(25) given by the corresponding contact Hamiltonian  $h(S, q^a, p_a)$ , the measure*

$$d\mu|_{h^{-1}(0)} \equiv \frac{f(h)}{\mathcal{Z}_f} \eta \wedge (d\eta)^n \Big|_{h^{-1}(0)} = \frac{f(0)}{\mathcal{Z}_f} \eta \wedge (d\eta)^n \Big|_{h^{-1}(0)} \tag{32}$$

*is an invariant measure along the orbits of the flow (23)–(25) lying on the level surface  $h^{-1}(0)$ . Here  $f(h)$  is any function of the contact Hamiltonian only and  $\mathcal{Z}_f$  is a normalization factor, which in general depends on  $f(h)$ .*

**Proof.** The proof follows from equations (22) and (27), which imply that both  $f(h)$  and the volume form are invariant on the level surface  $h^{-1}(0)$ . Finally, since the distribution is uniform, we call it microcanonical.  $\square$

Let us consider now the orbits of the flow that extend outside the special surface  $h^{-1}(0)$ . In the following theorem we provide the unique invariant measure for such orbits.

**Theorem 2 (Canonical invariant measure on  $\mathcal{T} \setminus h^{-1}(0)$ ).** For any nonconservative system (23)–(25) given by the corresponding contact Hamiltonian  $h(S, q^a, p_a)$ , the measure

$$d\mu \equiv \frac{|h|^{-(n+1)}}{\mathcal{Z}} \eta \wedge (d\eta)^n \quad (33)$$

is an invariant measure of the flow (23)–(25) along the orbits lying outside of the level surface  $h^{-1}(0)$ . Here  $\mathcal{Z}$  is a normalization factor. Moreover, such measure is the unique invariant measure for such orbits whose probability density with respect to the standard volume form depends only on  $h$ .

**Proof.** We start by calculating

$$\begin{aligned} \mathfrak{L}_{X_h}(\rho \eta \wedge (d\eta)^n) &= (\mathfrak{L}_{X_h} \rho) \eta \wedge (d\eta)^n + \rho \mathfrak{L}_{X_h}(\eta \wedge (d\eta)^n) \\ &= [X_h(\rho) + (n+1)\rho \xi(h)] \eta \wedge (d\eta)^n, \end{aligned} \quad (34)$$

where the second equality follows from (27). Now, assuming that  $\rho = \rho(h)$ , it follows from (22) that  $X_h(\rho) = h \rho'(h) \xi(h)$  and therefore one is left with the differential equation for  $\rho(h)$  given by

$$\frac{d\rho}{dh} = -(n+1) \frac{\rho}{h}, \quad (35)$$

whose only solution is the probability density in (33), where the absolute value is needed to guarantee that the probability density is non-negative.  $\square$

#### 4. Highlights and future directions

To highlight the importance of equations (32) and (33), notice that these invariant measures on the phase space of nonconservative contact Hamiltonian systems are the counterparts of the microcanonical and the canonical measures for conservative systems respectively. Indeed, (32) gives an invariant measure along the orbits of the flow that conserve the contact Hamiltonian, while (33) is the analogue of the standard Gibbs' canonical measure

$$d\mu_{\text{Gibbs}} \equiv \frac{\exp(-H)}{\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}}} (d\alpha)^n, \quad (36)$$



where  $\alpha$  is given in (1). The differences between the two measures (33) and (36) are in the dimension of the phase spaces and in the functional dependence with respect to the corresponding Hamiltonian functions. The use of extended phase spaces has already been proven to be useful for the derivation of non-Hamiltonian dynamics [2–7]. As for the different functional form in (33) and (36), in the Gibbs case we have the well-known exponential dependence, while in the contact case there is a power law dependence. Power law distributions are ubiquitous in the science of collective phenomena, emerging as the ‘slowly decaying’ counterpart of Gibbs’ distributions. Moreover, they can also be derived as the equilibrium distributions in the maximum entropy approach, provided that data are given in terms of the average value of the logarithm of the relevant observables [25]. It is worth also remarking that here the number  $n$  is the number of degrees of freedom in the system. Therefore in large systems the exponent in (33) is extremely large and the distribution is well approximated by (36). However equation (33) in principle is valid in any dimension. Therefore it could be appropriate in order to extend Gibbsian statistical mechanics to small systems, which are known to present power law distributions, rather than exponential ones. For this reason we call the invariant measure (33) the *canonical measure for nonconservative contact Hamiltonian systems*. In this sense, we interpret the normalizing factor  $\mathcal{Z}$  in (33) as the *canonical partition function* for nonconservative contact Hamiltonian systems.

We have argued that the flow itself splits into two different types of orbits, those with  $h = 0$  and those with  $h \neq 0$ . In the thermodynamic context this property has been used to define both quasi-static and relaxation processes respectively [15, 18, 26]. This fact could be interesting when considering continuous phase transitions, which are characterized by a power law, scale-invariant, behavior. In our formalism the passage from the standard equilibrium thermodynamic representation to the critical region of a phase transition might be interpreted as the passage from processes living on the  $h^{-1}(0)$  surface—for which the invariant measure is the microcanonical measure (32)—to processes that lie outside this surface and for which the invariant measure has a power law distribution in terms of the relevant contact Hamiltonian function  $h$ . This aspect has not been addressed here and we defer it to further developments.

At this point, we provide a simple example in which this formalism can be used to generalize standard symplectic statistical mechanics. Consider the dissipative system (8). Such a simple system cannot be described by the means of symplectic Hamiltonian motion. On the contrary, if we assume the phase space to have a contact geometry, then we can define the Hamiltonian  $h(S, q^a, p_a) \equiv H(q^a, p_a) - \alpha S$ , where  $H(q^a, p_a)$  is the standard mechanical Hamiltonian and  $\alpha$  is a constant. With this choice, the equations of motion of the contact flow (23)–(25) give exactly the dissipative system (8) (plus an extra equation for the evolution of the ‘generalized principal function’  $S$ ). The further investigation of this system and other nonconservative contact Hamiltonian systems will be the subject of future work. Moreover, it will be also of interest to compare our results with Hamilton’s principle for nonconservative systems derived in [24]. We expect that this analysis will shed light over the meaning of  $S$  in the nonconservative case.

To conclude, in this work we have given the basic mathematical landscape for the statistical mechanics of a class of nonconservative systems. Our results generalize the symplectic description of conservative systems. We have focused on nonconservative systems whose phase space has a contact geometry—contact Hamiltonian systems—and we have derived the corresponding equations of motion. The central result of this work is the fact that we can provide both a microcanonical and a canonical invariant measure along the flow of all such systems. Moreover, we have proved that the canonical measure is unique and has a power law distribution (see theorem 2). Our results thus open the possibility to understand the

statistical mechanics of nonconservative systems from a new and formal perspective. Moreover, they could be useful in the construction of robust and efficient algorithms such as Molecular Dynamics or Markov Chain Monte Carlo, akin to the use of symplectic integrators for conservative systems [27] and therefore they are potentially relevant for future developments in pure and applied sciences.

## Acknowledgments

The authors would like to thank CS López-Monsalvo and H Quevedo for insightful discussions and the anonymous referees for their helpful suggestions. AB acknowledges financial support from the A della Riccia Foundation (postdoctoral fellowship). DT acknowledges financial support from CONACyT, CVU No. 442828.

## References

- [1] Tuckerman M E 2010 Statistical mechanics: theory and molecular simulation *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation (Oxford Graduate Texts)* (Oxford: Oxford University Press)
- [2] Andersen H C 1980 Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature *J. Chem. Phys.* **72** 2384–93
- [3] Mukunda N and Sudarshan E C G 1974 *Classical Dynamics: A Modern Perspective* (New York: Wiley)
- [4] William G Hoover 1985 Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [5] Evans D J and Morriss O P 1984 Non-Newtonian molecular dynamics *Comput. Phys. Rep.* **1** 297–343
- [6] Morriss G P and Dettmann C P 1998 Thermostats: analysis and application *Chaos: Interdiscip. J. Nonlinear Sci.* **8** 321–36
- [7] Evans D and Morriss G 2008 *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [8] Sergi A and Ferrario M 2001 Non-hamiltonian equations of motion with a conserved energy *Phys. Rev. E* **64** 056125
- [9] Sergi A 2003 Non-hamiltonian equilibrium statistical mechanics *Phys. Rev. E* **67** 021101
- [10] Sergi A and Giaquinta P V 2007 On the geometry and entropy of non-Hamiltonian phase space *J. Stat. Mech.* **P02013**
- [11] Tuckerman M E, Liu Y, Ciccotti G and Martyna G J 2001 Non-Hamiltonian molecular dynamics: generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems *J. Chem. Phys.* **115** 1678–702
- [12] Ezra G S 2004 On the statistical mechanics of non-Hamiltonian systems: the generalized Liouville equation, entropy, and time-dependent metrics *J. Math. Chem.* **35** 29–53
- [13] Tarasov V E 2005 Phase-space metric for non-hamiltonian systems *J. Phys. A: Math. Gen.* **38** 2145
- [14] Arnold V I and Novikov S P 2001 *Dynamical Systems IV: Symplectic Geometry and Its Applications. Dinamicheskie sistemy* (Berlin: Springer)
- [15] Mrugała R 2000 On a special family of thermodynamic processes and their invariants *Rep. Math. Phys.* **46** 461–8
- [16] Boyer C P 2011 Completely integrable contact Hamiltonian systems and toric contact structures on  $S^2 \times S^3$  *SIGMA, Symmetry Integrability Geom. Methods Appl.* **7** 22
- [17] Bravetti A and Lopez-Monsalvo C S 2015 Para-Sasakian geometry in thermodynamic fluctuation theory *J. Phys. A: Math. Theor.* **48** 125206
- [18] Bravetti A, Lopez-Monsalvo C S and Nettel F 2014 Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics arXiv:1409.7340
- [19] Betancourt M J 2014 Adiabatic Monte Carlo arXiv:1405.3489v4

- [20] Rajeev S G 2008 Quantization of contact manifolds and thermodynamics *Ann. Phys., NY* **323** 768–82
- [21] Newman M E J 2005 Power laws, Pareto distributions and Zipf's law *Contemp. Phys.* **46** 323–51
- [22] Goldstein S, Lebowitz Joel L, Tumulka Roderich and Zanghí Nino 2006 Canonical typicality *Phys. Rev. Lett.* **96** 050403
- [23] Goldstein S and Lebowitz Joel L 2004 On the (Boltzmann) entropy of non-equilibrium systems *Physica D* **193** 53–66
- [24] Galley C R 2013 Classical mechanics of nonconservative systems *Phys. Rev. Lett.* **110** 174301
- [25] Visser M 2013 Zipf's law, power laws and maximum entropy *New J. Phys.* **15** 043021
- [26] Goto S 2014 Legendre submanifolds in contact manifolds as attractors and geometric nonequilibrium thermodynamics arXiv:1412.5780
- [27] Betancourt M J, Byrne S, Livingstone S and Girolami M 2014 The geometric foundations of Hamiltonian Monte Carlo arXiv:1410.5110

## Thermostat algorithm for generating target ensembles

A. Bravetti\*

*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70543, México DF 04510, Mexico*

D. Tapias†

*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70543, México DF 04510, Mexico*

(Received 15 October 2015; revised manuscript received 27 January 2016; published 24 February 2016)

We present a deterministic algorithm called contact density dynamics that generates any prescribed target distribution in the physical phase space. Akin to the famous model of Nosé and Hoover, our algorithm is based on a non-Hamiltonian system in an extended phase space. However, the equations of motion in our case follow from contact geometry and we show that in general they have a similar form to those of the so-called density dynamics algorithm. As a prototypical example, we apply our algorithm to produce a Gibbs canonical distribution for a one-dimensional harmonic oscillator.

DOI: [10.1103/PhysRevE.93.022139](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.022139)

### I. INTRODUCTION

Equilibrium statistical mechanics is a beautiful mathematical construction based on Gibbs canonical distribution and a very powerful tool that permits to establish a link between the microscopic laws of motion and the macroscopically observable properties of systems with a large number of particles. However, some conceptual and practical problems in this framework are still unsettled.

A major issue regards the mechanical foundations of the equilibrium distribution. In fact, the dynamical evolution of a Hamiltonian system is confined to a hypersurface of constant energy of the phase space and therefore the only possible distribution for the energy of the system from a dynamical perspective is a  $\delta$  distribution, which represents the microcanonical ensemble. Therefore, a relevant problem at the foundations of statistical mechanics, which is also of primary practical importance for numerical simulations, is that of finding a well-defined dynamics that can lead to ensembles which are different from the microcanonical one. In this case several proposals have been found, which are generally based on defining a fictitious dynamical system in an extended phase space that reduces to the desired non-Hamiltonian dynamics in the physical phase space, with the property that the invariant distribution reproduces a specified ensemble. Such algorithms are known in the literature as *thermostat algorithms*. The paradigmatic example is the Nosé-Hoover (NH) algorithm, which generates the canonical ensemble in the physical phase space [1] (see also [2–8] for further references).

In [9] an algorithm based on the NH idea that generates any distribution on the physical phase space was proposed, which is called *density dynamics* (DD). Here we introduce an algorithm similar in spirit to that of DD. The main difference is that our procedure is motivated through a geometrical setting. In fact the systems that we introduce are the natural extension of classical Hamiltonian systems to a space with an extra dimension and are known in the literature as *contact Hamiltonian systems* [10,11]. Their dynamics includes standard Hamiltonian dynamics in some particular cases that

we point out. However, in the general case it is more rich and we show that this generality is the essential ingredient to allow for the dynamical generation of ensembles different from the microcanonical one. For this reason we refer to our algorithm as *contact density dynamics* (CDD).

To introduce our algorithm we proceed in three steps, akin to the NH and DD procedures. We start with a class of dynamical systems in an extended phase space, which in our case is given by contact Hamiltonian systems. The second step is to find an invariant measure for their flow. This step was pursued in [12], where the important fact was remarked that there is a *unique* invariant measure depending only on the generating function in the extended phase space. Finally, the last step is to show that, by a proper choice of the generating function and by integrating out the additional unphysical degree of freedom, any desired distribution in the physical phase space can be generated. We argue that, assuming that the dynamics in the extended phase space is ergodic, our results provide a dynamical foundation for different ensembles. To show that this is indeed the case, we include a numerical simulation generating a Gibbs canonical ensemble for a one-dimensional harmonic oscillator.

In what follows we first introduce the basics of NH and DD algorithms and then present our proposal. To fix the notation, we always denote by  $\Gamma$  the physical phase space, with variables  $(p, q)$ , where  $p$  and  $q$  are  $n$ -dimensional vectors and  $n$  is the number of degrees of freedom of the system. Moreover,  $\tilde{\Gamma}$  indicates the extended phase space, a  $(2n + 1)$ -dimensional space with coordinates  $(p, q, S)$ .

### II. NOSÉ-HOOVER ALGORITHM AND DENSITY DYNAMICS

#### A. Nosé-Hoover algorithm

The logic of the NH algorithm follows three steps. Step 1 is simply the definition of a dynamical system in  $\tilde{\Gamma}$ , given by

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i}, \quad (1)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} - S p_i, \quad (2)$$

$$\dot{S} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} - \frac{n}{\beta} \right), \quad (3)$$

\*bravetti@correo.nucleares.unam.mx

†diego.tapias@nucleares.unam.mx

where  $p_i$  and  $q_i$  are the physical positions and momenta, and  $Q$  is a positive constant and  $\beta = 1/k_B T$ . Here  $S$  is an additional variable introduced *ad hoc* in order to generate a non-Hamiltonian dynamics on  $\Gamma$  with the desired property of having control over the temperature  $T$ . Furthermore,  $H(p, q)$  is the Hamiltonian of the system. Step 2 is the identification of an invariant measure on  $\tilde{\Gamma}$ . It turns out (see, e.g., [3]) that the system (1)–(3) has the invariant measure

$$d\mu_{\text{NH}} = e^{-\beta H(p, q)} e^{-\beta Q S^2/2} d^n p d^n q dS, \quad (4)$$

where  $d^n p d^n q dS$  is the volume element of  $\tilde{\Gamma}$ .

Step 3 consists of obtaining the corresponding measure on  $\Gamma$  by integrating out the additional variable  $S$ . A direct integration in Eq. (4) gives (up to a multiplicative factor)

$$d\mu_{\text{NH}}|_{\Gamma} = e^{-\beta H(p, q)} d^n p d^n q, \quad (5)$$

which coincides with the canonical measure. This proves that NH dynamics can generate the canonical ensemble in the physical phase space, provided the dynamics (1)–(3) is ergodic [2,13].

### B. Density dynamics

The DD algorithm aims to generalize the NH equations in order to yield any distribution on the physical phase space. The key idea of DD is to define an *ad hoc* dynamical system on  $\tilde{\Gamma}$  with the property that its invariant distribution coincides with an arbitrary  $\rho(p, q, S)$ . Then  $\rho(p, q, S)$  is projected to  $\Gamma$  to obtain the desired distribution. To do so, one starts with the function

$$\Theta(p, q, S) = -\ln \rho(p, q, S) \quad (6)$$

and writes the flow

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial p_i}, \quad (7)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial q_i} - \frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial S} p_i, \quad (8)$$

$$\dot{S} = \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial p_i} - n. \quad (9)$$

It can be checked then that Liouville equation  $\text{div} \rho X = 0$  is satisfied, with  $X$  the vector field generating the flow (7)–(9). Therefore,  $\rho(p, q, S)$  is the invariant distribution on  $\tilde{\Gamma}$ . For instance, when  $\Theta(p, q, S) = \beta[H(p, q) + QS^2/2]$  one recovers the NH case with the distribution (4).

A simple and very useful case is the one in which the invariant distribution  $\rho(p, q, S)$  is of the form

$$\rho(p, q, S) = \rho_i(p, q) f(S), \quad (10)$$

where  $\rho_i(p, q)$  is the target distribution on  $\Gamma$  and  $f(S)$  is a normalized distribution for the thermostating variable  $S$ . Equation (10) being a product of two independent distributions, the integration of the variable  $S$  is straightforward and the result is the desired distribution  $\rho_i(p, q)$  in the physical phase space.

In the following we present our algorithm for generating equilibrium ensembles. As for the above description of the NH algorithm, we divide it into three steps and we show that,

although it is derived from a geometric perspective, it retains all the positive features of the DD algorithm.

## III. CONTACT DENSITY DYNAMICS

### A. Step 1: Contact Hamiltonian systems

Contact Hamiltonian systems are defined in a precise geometric fashion starting from a generating function in the extended phase space which we indicate as  $h(p, q, S)$ . The function  $h$  is called the *contact Hamiltonian* of the system (for more details see, e.g., [10–12]). The properties of such systems have already been exploited in physics. In particular, they are relevant in thermodynamics [14–18] and in control theory [19,20]. Recently, it was also proposed that they can be suitable to study the statistical mechanics of nonconservative systems [12] and to improve the efficiency of Monte Carlo simulations [21]. For our discussion, it is sufficient to write down the dynamical equations thus generated, which read

$$\dot{q}_i = \frac{\partial h(p, q, S)}{\partial p_i}, \quad (11)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial h(p, q, S)}{\partial q_i} + \frac{\partial h(p, q, S)}{\partial S} p_i, \quad (12)$$

$$\dot{S} = -\sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial h(p, q, S)}{\partial p_i} + h(p, q, S). \quad (13)$$

From Eqs. (11) and (12) it is clear that this dynamics induces a standard Hamiltonian dynamics over the physical phase space whenever the generating function  $h$  does not depend on  $S$ . In addition, the similarity with the NH and DD equations is evident and is made more concrete in the next section; cf. Eqs. (17)–(19).

### B. Step 2: The invariant distribution for contact Hamiltonian systems

Although the system (11)–(13) is non-Hamiltonian and there is no conserved quantity in the general case, it was found in [12] that there is only one invariant measure on  $\tilde{\Gamma}$  which depends uniquely on  $h$  whenever  $h \neq 0$ . This is given by

$$d\mu = \frac{|h|^{-(n+1)}}{\mathcal{Z}_n} d^n p d^n q dS, \quad (14)$$

where  $|\cdot|$  is the absolute value and  $\mathcal{Z}_n$  is the partition function. Thus, Eq. (14) shows that the invariant measure of the dynamics generated by any contact Hamiltonian system in the extended phase space has a power law distribution. We show below that, for a proper choice of  $h$ , the invariant measure (14) induces any desired distribution on  $\Gamma$ , just as in the DD case.

### C. Step 3: Integrating out $S$ and recovering the target distribution

Let us proceed as in the preceding discussion about DD and assume that we wish to induce the *target* distribution  $\rho_i(p, q)$  on  $\Gamma$ . Considering the measure (14), together with the choice of the contact Hamiltonian

$$h(p, q, S) = [\rho_i(p, q) f(S)]^{-\frac{1}{n+1}}, \quad (15)$$



it turns out that the invariant distribution on  $\tilde{\Gamma}$  is set to be Eq. (10). Moreover, with the choice of  $h$  as in Eq. (15), the function  $h$  is always positive and therefore the absolute value in Eq. (14) is not necessary and we avoid regions where  $h = 0$  and the invariant measure is degenerate.

Now, since  $f(S)$  is a normalized distribution by assumption, we can integrate out the unphysical degree of freedom,  $S$ , and obtain the induced measure on  $\Gamma$ , which is

$$d\mu|_{\Gamma} = \rho_i(p, q) d^n p d^n q. \quad (16)$$

This concludes our algorithm for generating any desired ensemble on the physical phase space.

Notice that different choices of the target distribution lead to different  $h$  in Eq. (15) and therefore to different dynamical equations of the form (11)–(13). Moreover, Eq. (15) is not the only possibility for the generating function. We decided to present this form for clarity because in this case it is particularly simple to integrate out  $S$ . A comment on ergodicity is also in order. Since  $h$  as in Eq. (15) is always greater than zero, the flow equations (11)–(13) do not have any fixed points, which are obstructions to ergodicity. Finally, from the form of  $h$  as in Eq. (15), the dynamical equations on  $\tilde{\Gamma}$  take the form

$$\dot{q}_i = \frac{h}{n+1} \frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial p_i}, \quad (17)$$

$$\dot{p}_i = \frac{h}{n+1} \left[ -\frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial q_i} + \frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial S} p_i \right], \quad (18)$$

$$\dot{S} = \frac{h}{n+1} \left[ -\sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial \Theta(p, q, S)}{\partial p_i} + n+1 \right], \quad (19)$$

where  $\Theta$  is given by Eq. (6). These equations suggest that the CDD algorithm is a rescaling of the DD algorithm on the extended phase space by the positive function  $h/(n+1)$ . The relationship between CDD and DD is beyond of the scope of this work and it will be explored in future efforts. Having established our algorithm, in the next section we apply it to a concrete example, the generation of Gibbs canonical distributions for a one-dimensional harmonic oscillator.

#### IV. NUMERICAL SIMULATION

In this section we consider a one-dimensional harmonic oscillator and show that our algorithm produces a Gibbs canonical distribution in the physical phase space. This is a standard test for thermostat algorithms [2–5, 22]. For instance, it has been shown that the NH equations cannot generate a Gibbs ensemble for this system due to the lack of ergodicity [1, 2, 23, 24].

Following Eq. (15), the contact Hamiltonian for this system is

$$h(p, q, S) = \left( \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{\mathcal{Z}} f(S) \right)^{-1/2}, \quad (20)$$

with  $H(p, q)$  the Hamiltonian function of a harmonic oscillator with potential  $U(q) = 2q^2$ ,  $\mathcal{Z} = \pi/\beta$  the corresponding partition function, and  $f(S)$  a normalized distribution. The freedom in  $f(S)$  allows us to do numerical tests for different distributions and choose the most adequate according to the ergodicity of the corresponding dynamical system and to

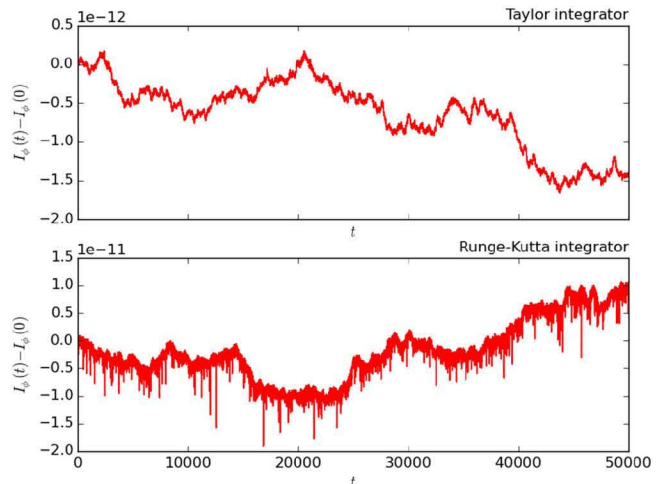


FIG. 1. Evolution of the error in the invariant quantity (22) for both the RK and the TS integrators with same random initial condition.

the computational cost of the numerical integration of the equations of motion. Considering these issues, we select  $f(S)$

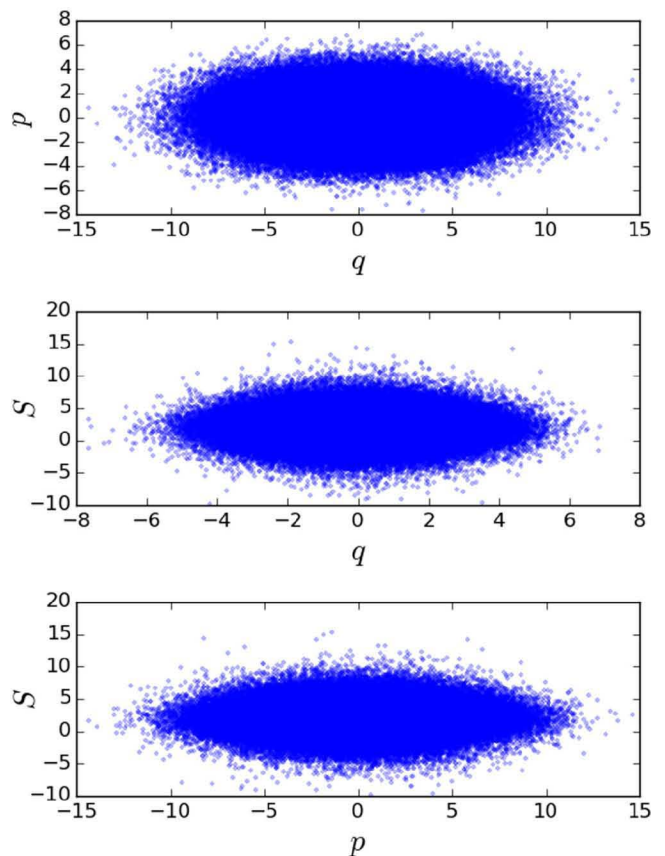


FIG. 2. Projections of the extended phase space orbit of a one-dimensional harmonic oscillator in the  $(p, q)$ ,  $(S, q)$ , and  $(S, p)$  planes. An orbit with  $3 \times 10^5$  points is shown. Initial condition  $[q_0, p_0, S_0] = [0.12578471404894542, 0.7479637648489665, 0.917435858684718]$ . More details are available in the text.

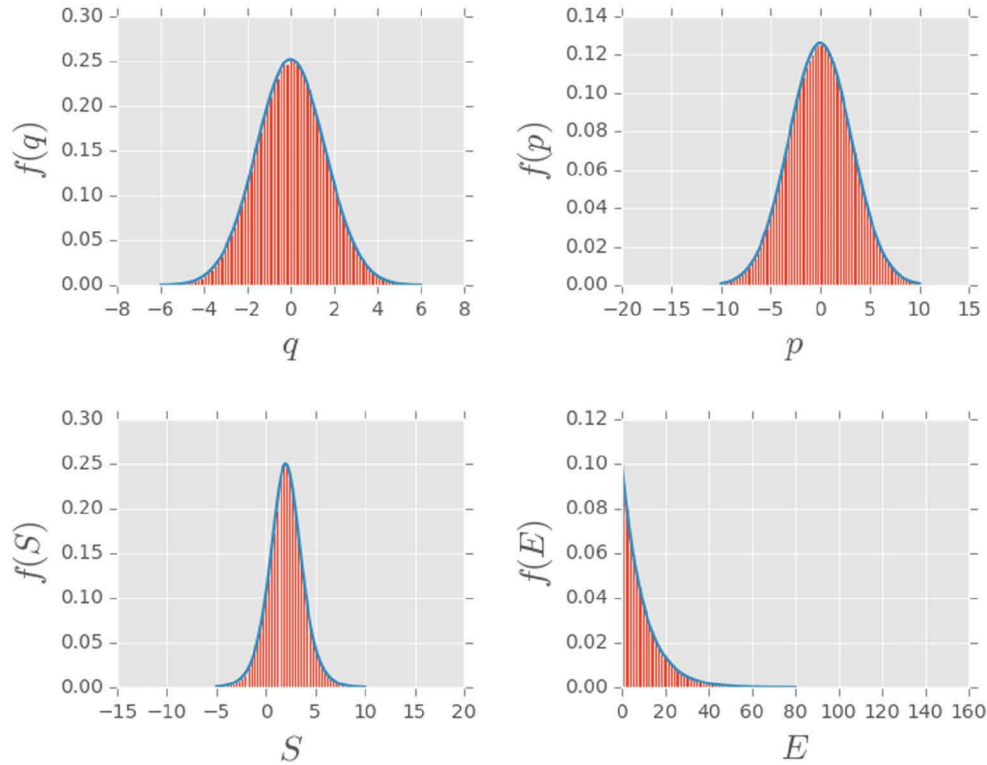


FIG. 3. Histograms of the frequencies for  $q$ ,  $p$ ,  $S$ , and  $E$  and corresponding theoretical distributions (solid line) for a one-dimensional harmonic oscillator. The initial condition is the same as for Fig. 2. More details are available in the text.

to be the logistic distribution with scale 1 and mean  $c$ ; that is,

$$f(S; c) = \frac{e^{S-c}}{(1 + e^{S-c})^2}. \quad (21)$$

The choice of the numerical value of  $c$  is also guided by the same principles mentioned above (ergodicity and computational cost). For the simulation we fix  $c = 2$ ,  $k_B = m = 1$ , and  $\beta = 0.1$ . It has been also argued that having the additional freedom in the choice of unknown functions such as our  $f(S)$ , which affects the dynamics but not the equilibrium properties, may help to extend the capability to adequately simulate not only static averaged but also transport and time-dependent properties (see, e.g., [25]). A detailed analysis of such nonequilibrium properties is beyond the scope of the present work and will be addressed elsewhere.

To integrate the equations of motion we use and compare two different integration schemes, the standard Runge-Kutta (RK) and the Taylor series (TS) method for ordinary differential equations [26–28]. We have implemented both of them by means of a JULIA code and made them available at [29]. The RK scheme adopted is the fourth order adaptive with Dormand-Prince coefficients [30], with a relative tolerance of  $1.0 \times 10^{-16}$  and an absolute tolerance of  $1.0 \times 10^{-20}$ . On the other hand, the order taken in the TS method is 28 with a variable step size and a tolerance of  $1.0 \times 10^{-20}$ . Since the step size in the methods is not constant, we need to fix a sample time. We choose  $\Delta t_{\text{sample}} = 0.05$  and we decide to stop the simulation after a number of samplings  $n_{\text{sampling}} = 1 \times 10^6$ , which corresponds to a total integration time  $t_{\text{total}} = \Delta t_{\text{sample}} \times n_{\text{sampling}} = 5 \times 10^4$ .

In order to check the accuracy of the two methods for the integration of the equations of motion, we have resorted to a test proposed in [31]. In this work the authors derive an invariant quantity for an arbitrary system of differential equations

$$I_\phi(t) = -\ln \rho(\phi(t)) + \int_0^t \text{div} X(\phi(s)) ds, \quad (22)$$

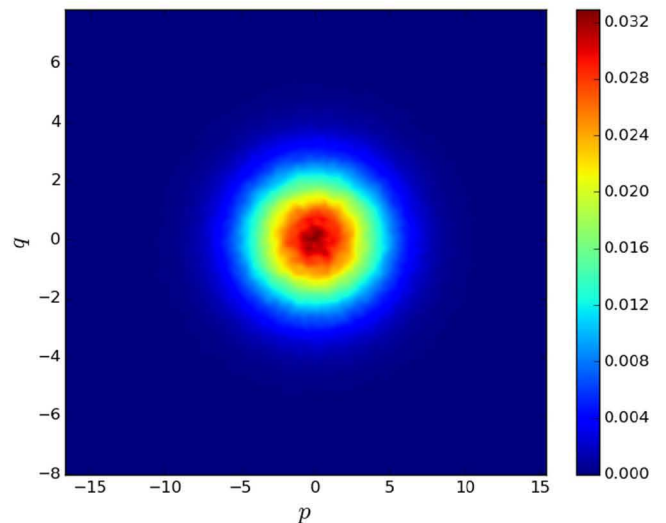


FIG. 4. Numerical joint probability distribution for  $p$  and  $q$  for a one-dimensional harmonic oscillator. The initial condition is the same as for Fig. 2. More details are available in the text.

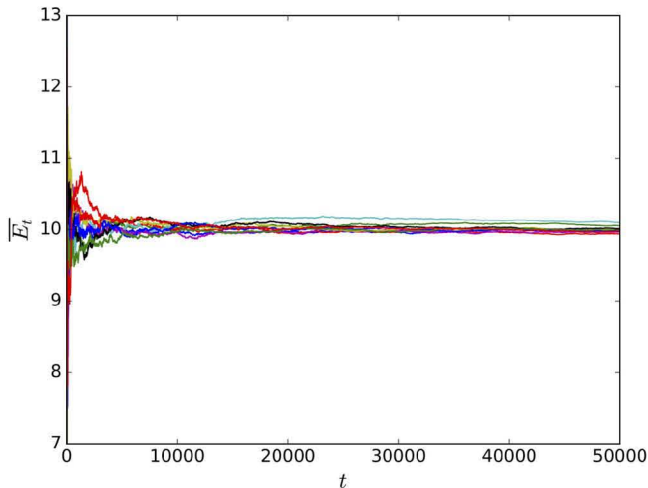


FIG. 5. Time average of the energy as a function of time for ten different initial conditions. Details are available in the text.

where  $\rho$  is the invariant distribution of the dynamics,  $\phi$  is the flow that gives the time evolution,  $X$  is the vector field generating the dynamics, and  $\text{div}$  stands for the divergence. Since  $I_\phi$  is an invariant quantity, its value at any time  $t$  must be the same as the initial value. Therefore, this provides a useful test for the accuracy of the numerical integration. For the time of integration considered, the RK method numerically conserves the invariant (22) with an error of less than few parts in  $1 \times 10^{11}$ , while the TS integrator conserves (22) with an error of less than few parts in  $1 \times 10^{12}$  (see Fig. 1). This is a good indication of the validity of both methods to integrate the equations of motion. All the tests with the two different schemes can be checked in [29]. In what follows we show only the results of the integration performed with the Taylor series method.

In Fig. 2 we display the projections to different planes of the orbit of the system with a randomly generated initial condition. We see that the phase space is filled by the orbit. We have analyzed the orbits of  $1 \times 10^3$  different random initial conditions and checked that the filling of the phase space is a generic property, which suggests the ergodicity of the system.

In Fig. 3 we show the histograms of the frequencies of the numerical values of  $q, p, S$  and  $E = H(p, q)$  for the specified trajectory and compare them with their theoretical distributions. The histograms are in good agreement with the theoretical curves. Figure 4 displays the numerical joint probability distribution of  $p$  and  $q$  along the orbit. The Gaussian character of the bivariate distribution is clearly observed. All these tests indicate that the CDD correctly generates Gibbs distributions for this system.

As a final examination, we compute the time averages of the energy  $\overline{E}_t$  for an ensemble of  $1 \times 10^2$  oscillators and compare them with the ensemble average  $\langle E \rangle = 1/\beta = 10.0$ . At the final time  $t_{\text{total}}$  the relative error for each element of the ensemble is less than 2%. In Fig. 5 we plot the evolution of  $\overline{E}_t$  for ten representative elements. The convergence of the time averages to the ensemble average of the energy is a further indication of the ergodicity of the system.

## V. CONCLUSIONS

Hamiltonian mechanics and symplectic geometry are at the foundations of equilibrium statistical mechanics of conservative systems since they produce the microcanonical ensemble. Here we have proposed an algorithm based on contact geometry and the corresponding Hamiltonian systems that dynamically produces any desired ensemble. This might provide a theoretical basis for the equilibrium statistical mechanics of nonconservative systems.

We have shown that our algorithm generates equations of motion which have the same structure of those provided by density dynamics. However, the main difference between our algorithm and DD is that our framework is grounded on the geometry of the extended phase space.

To investigate the ergodicity of the dynamics induced by our algorithm and prove that it effectively yields the desired target distribution in the physical phase space, we have presented an example in which we simulated a one-dimensional harmonic oscillator in a Gibbs canonical ensemble. We have considered different curves in the phase space, marginal and joint distributions, and the time averages of the energy for several randomly generated initial conditions. From all these tests we conclude that the system is in the canonical ensemble, as expected.

In future works we wish to clarify in detail the relationship between our algorithm and density dynamics and to study the physical relevance of the contact Hamiltonian. Moreover, we are going to apply the present proposal to construct several systems in different ensembles. We consider that our contact density dynamics algorithm can be useful in the design of molecular dynamics simulations and that it establishes a step forward in the theoretical understanding of equilibrium in nonconservative systems.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank C. S. López-Monsalvo, C. Gruber, M. Seri, L. Benet, and D. Sanders for insightful discussions. A.B. acknowledges financial support from the A. della Riccia Foundation (postdoctoral fellowship). D.T. acknowledges financial support from CONACyT, CVU No. 442828.

- [1] William G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).  
 [2] Dimitri Kusnezov, Aurel Bulgac, and Wolfgang Bauer, Canonical ensembles from chaos, *Ann. Phys.* **204**, 155 (1990).

- [3] M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti, and G. J. Martyna, Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems, *J. Chem. Phys.* **115**, 1678 (2001).



- [4] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford Graduate Texts (Oxford University Press, Oxford, 2010).
- [5] G. P. Morriss and C. P. Dettmann, Thermostats: Analysis and application, *Chaos* **8**, 321 (1998).
- [6] D. Evans and G. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2008).
- [7] Alessandro Sergi and Mauro Ferrario, Non-Hamiltonian equations of motion with a conserved energy, *Phys. Rev. E* **64**, 056125 (2001).
- [8] Alessandro Sergi, Non-Hamiltonian equilibrium statistical mechanics, *Phys. Rev. E* **67**, 021101 (2003).
- [9] Ikuo Fukuda and Haruki Nakamura, Tsallis dynamics using the Nosé-Hoover approach, *Phys. Rev. E* **65**, 026105 (2002).
- [10] V. I. Arnold and S. P. Novikov, *Dynamical Systems IV: Symplectic Geometry and Its Applications* (Springer, Berlin, 2001).
- [11] C. P. Boyer, Completely integrable contact Hamiltonian systems and toric contact structures on  $S^2 \times S^3$ , *Symmetry Integrability Geom. Methods Appl., SIGMA* **7**, 058 (2011).
- [12] A. Bravetti and D. Tapias, Liouville's theorem and the canonical measure for nonconservative systems from contact geometry, *J. Phys. A: Math. Theor.* **48**, 245001 (2015).
- [13] A. R. Plastino and C. Anteneodo, A dynamical thermostatting approach to nonextensive canonical ensembles, *Ann. Phys.* **255**, 250 (1997).
- [14] R. Mrugała, On a special family of thermodynamic processes and their invariants, *Rep. Math. Phys.* **46**, 461 (2000).
- [15] D. Eberard, B. M. Maschke, and A. J. Van Der Schaft, An extension of Hamiltonian systems to the thermodynamic phase space: Towards a geometry of nonreversible processes, *Rep. Math. Phys.* **60**, 175 (2007).
- [16] A. Bravetti and C. S. Lopez-Monsalvo, Para-Sasakian geometry in thermodynamic fluctuation theory, *J. Phys. A: Math. Theor.* **48**, 125206 (2015).
- [17] A. Bravetti, C. S. Lopez-Monsalvo, and F. Nettel, Contact symmetries and Hamiltonian thermodynamics, *Ann. Phys.* **361**, 377 (2015).
- [18] S.-I. Goto, Legendre submanifolds in contact manifolds as attractors and geometric nonequilibrium thermodynamics, *J. Math. Phys.* **56**, 073301 (2015).
- [19] Audrey Favache, Denis Dochain, and B. Maschke, An entropy-based formulation of irreversible processes based on contact structures, *Chem. Eng. Sci.* **65**, 5204 (2010).
- [20] Hector Ramirez, Bernhard Maschke, and Daniel Sbarbaro, Feedback equivalence of input-output contact systems, *Syst. Control Lett.* **62**, 475 (2013).
- [21] M. J. Betancourt, Adiabatic Monte Carlo, [arXiv:1405.3489](https://arxiv.org/abs/1405.3489).
- [22] Glenn J. Martyna, Michael L. Klein, and Mark Tuckerman, Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).
- [23] Frédéric Legoll, Mitchell Luskin, and Richard Moeckel, Non-ergodicity of the Nosé-Hoover thermostatted harmonic oscillator, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **184**, 449 (2006).
- [24] Hiroshi Watanabe and Hiroto Kobayashi, Ergodicity of a thermostat family of the Nosé-Hoover type, *Phys. Rev. E* **75**, 040102 (2007).
- [25] Julius Jellinek and R. Stephen Berry, Generalization of Nosé's isothermal molecular dynamics, *Phys. Rev. A* **38**, 3069 (1988).
- [26] George Corliss and Y. F. Chang, Solving ordinary differential equations using Taylor series, *ACM Trans. Math. Software* **8**, 114 (1982).
- [27] Roberto Barrio, Performance of the Taylor series method for ODEs/DAEs, *Appl. Math. Comput.* **163**, 525 (2005).
- [28] Ángel Jorba and Maorong Zou, A software package for the numerical integration of ODEs by means of high-order Taylor methods, *Exp. Math.* **14**, 99 (2005).
- [29] See <http://github.com/dapias/ContactFlowsTaylor> for the JULIA code.
- [30] G. Wanner, E. Hairer, and S. P. Nørsett, *Solving Ordinary Differential Equations I*, 3rd ed. (Springer, New York, 2008).
- [31] Ikuo Fukuda and Haruki Nakamura, Construction of an extended invariant for an arbitrary ordinary differential equation with its development in a numerical integration algorithm, *Phys. Rev. E* **73**, 026703 (2006).

## Geometric integrator for simulations in the canonical ensemble

Diego Tapias,<sup>1,a)</sup> David P. Sanders,<sup>1,2,b)</sup> and Alessandro Bravetti<sup>3,c)</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, Mexico*

<sup>2</sup>*Computer Science and Artificial Intelligence Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, Massachusetts 02139, USA*

<sup>3</sup>*Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, Mexico*

(Received 11 May 2016; accepted 10 August 2016; published online 29 August 2016)

We introduce a geometric integrator for molecular dynamics simulations of physical systems in the canonical ensemble that preserves the invariant distribution in equations arising from the density dynamics algorithm, with any possible type of thermostat. Our integrator thus constitutes a unified framework that allows the study and comparison of different thermostats and of their influence on the equilibrium and non-equilibrium (thermo-)dynamic properties of a system. To show the validity and the generality of the integrator, we implement it with a second-order, time-reversible method and apply it to the simulation of a Lennard-Jones system with three different thermostats, obtaining good conservation of the geometrical properties and recovering the expected thermodynamic results. Moreover, to show the advantage of our geometric integrator over a non-geometric one, we compare the results with those obtained by using the non-geometric Gear integrator, which is frequently used to perform simulations in the canonical ensemble. The non-geometric integrator induces a drift in the invariant quantity, while our integrator has no such drift, thus ensuring that the system is effectively sampling the correct ensemble. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4961506>]

### I. INTRODUCTION

While dynamics in the microcanonical ensemble is easily generated from the standard Hamilton equations of motion for a conservative system, a problem arises when trying to generate deterministic equations of motion that reproduce a given system in contact with a thermal reservoir at a fixed temperature, i.e., a system in the canonical ensemble. This problem is relevant, for example, for molecular dynamics simulations, since the canonical ensemble is more useful for comparison with experimental situations.<sup>1–3</sup> Several algorithms for simulations in the canonical ensemble have been suggested in the literature;<sup>4,5</sup> here, we focus on those that extend the physical phase space of the system of interest by adding an extra dimension that takes into account the interaction of the system with the environment. Such methods are usually referred to as thermostat algorithms, the most well-known being *Nosé–Hoover dynamics*.<sup>6,7</sup>

It is known that several possible inequivalent deterministic thermostats correctly generate the canonical ensemble in the physical phase space.<sup>8–10</sup> Fukuda and Nakamura<sup>11</sup> provided an algorithm called *Density Dynamics* (DD) that can generate, in principle, any invariant distribution in the extended and in the physical phase space; for example, Nosé–Hoover dynamics corresponds, in this scheme, to prescribing a Gaussian distribution for an extended variable that controls the interaction between the system and the environment. However, this choice is not unique: choosing a different distribution for

the extended variable can also lead to a canonical ensemble in the physical phase space.

Recently, two of the present authors introduced a similar algorithm, *Contact Density Dynamics* (CDD),<sup>12</sup> in which the equations of motion stem from contact Hamiltonian mechanics.<sup>13</sup> One can show that this algorithm leads to results equivalent to those of DD; see Section II.

Given the fact that a canonical ensemble in the physical phase space can be reproduced by means of different types of thermostating dynamics, an interesting question arises as to whether one can distinguish between such thermostats and establish criteria to prefer one over the other, at least for particular systems. For example, one such criterion is the lack of ergodicity for some value of the thermostating parameter or for different temperature ranges, which would lead to a dynamics that does not correctly reproduce the expected thermodynamic properties. Therefore, for instance, one would like to show that for a given system a thermostat is superior over another in that it produces the correct results for a wider range of the thermostating parameter and of the external temperature. Such a problem can be addressed either with theoretical investigations or with reference to numerical simulations; for the latter, for consistent comparisons it is necessary to have a unified and general framework for the numerical integration of any thermostat dynamics. Moreover, this unique numerical integrator should be constructed with to respect the relevant geometric structures of each different thermostat.

In this work, we introduce a numerical integrator with the above-prescribed properties. It is a geometric integrator (geometric in the sense of *structure-preserving*<sup>14</sup>)

<sup>a)</sup>diego.tapias@nucleares.unam.mx

<sup>b)</sup>dpsanders@ciencias.unam.mx

<sup>c)</sup>alessandro.bravetti@iimas.unam.mx

for the equations of motion of density dynamics, adapted to the simulation of a physical system in the canonical ensemble. We show that our integrator works for any choice of the thermostating mechanism and thus applies to any canonically thermostatted dynamics. The integrator is constructed by splitting the vector field of the dynamics and composing the individual flows using the symmetric Trotter factorization.<sup>4,5,15–17</sup>

To show the usefulness of our integrator, we use it to simulate a Lennard-Jones fluid with 256 particles in the canonical ensemble within three different thermostating schemes: the Gaussian (Nosé–Hoover) model, the quartic model of Fukuda and Nakamura,<sup>18</sup> and the logistic model that we proposed in Ref. 12. We compare our geometric integrator with the non-geometric Gear integrator, which is frequently used in molecular dynamics simulations at constant temperature.<sup>2,19</sup> Previous works have already shown the presence of a drift in the numerical integration of the Nosé–Hoover thermostat using Gear<sup>20</sup> and a reversible reference system propagator algorithm (RESPA).<sup>21</sup> Our results demonstrate that the non-geometric Gear integrator shows a drift also in the case of thermostats different from Nosé–Hoover. Thus the non-geometric integrator cannot guarantee, from a theoretical point of view, the production of a canonical ensemble. On the contrary, we show that our integrator is suitable for performing numerical simulations with any of the thermostating schemes considered here, since it maintains control over the invariant quantity throughout the simulation once equilibrium is reached. Furthermore, for the Lennard-Jones system, we obtain that all three thermostating schemes generate results that are consistent with the canonical ensemble. It is important to stress that, even at equilibrium, one can show that in general such schemes are not necessarily equivalent. For example, it is known that the Nosé–Hoover thermostat fails to be ergodic for particularly stiff systems, e.g., the harmonic oscillator.<sup>7,22–24</sup> Thus we argue that our integrator can be a useful tool in order to perform simulations in those cases where the Nosé–Hoover method fails or takes a long time to reach equilibrium and to compare the results obtained by different thermostating schemes. For instance, in Refs. 11 and 12, simulations of a harmonic oscillator coupled to the quartic and logistic thermostats have been implemented, showing that both systems produce the correct results for the canonical ensemble.

We remark that the main difference between our integrator and the one described by Fukuda and Nakamura is that in Ref. 18 the authors built a numerical integrator in the  $(2n + 2)$ -dimensional extended phase space, assuming that an unspecified splitting was given for the  $(2n + 1)$ -dimensional vector field. Here, instead, we directly provide, for the first time, an explicit splitting for the  $(2n + 2)$ -dimensional vector field.

## II. DENSITY DYNAMICS IN THE CANONICAL ENSEMBLE

The standard Hamilton equations imply the conservation of energy and consequently they generate a dynamics in the microcanonical ensemble. There are several proposals

to produce non-Hamiltonian dynamics consistent with different ensembles.<sup>5,7,10,25</sup> In this work, we consider the Density Dynamics (DD) algorithm, which provides dynamical equations that generate an arbitrary density  $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)$  as the invariant distribution in a  $(2n + 1)$ -dimensional phase space.<sup>11</sup>

The DD equations are given by

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_i}, \quad (1)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial q_i} - \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta} p_i, \quad (2)$$

$$\dot{\zeta} = \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial p_i} - n, \quad (3)$$

where  $\mathbf{p}$  and  $\mathbf{q}$  are the mechanical variables of the physical system of interest and  $\zeta$  is an additional variable associated with the degrees of freedom of the thermal reservoir. Here  $\Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta) = -\ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)$  and  $i$  goes from 1 to  $n$ , the number of degrees of freedom of the physical system. We take  $\rho$  to be the product of two independent distributions,

$$\rho = \rho_{\text{sys}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rho_{\text{th}}(\zeta), \quad (4)$$

where the desired invariant distribution  $\rho_{\text{sys}}$  for the physical system is obtained by integrating out the unphysical degree of freedom  $\zeta$  over the distribution  $\rho_{\text{th}}$  of the thermostat.

A further justification for DD can be given in terms of the geometrical setting provided by Contact Density Dynamics (CDD). In this framework, one derives the equations of motion from contact Hamiltonian mechanics;<sup>13</sup> see equations (11)–(13) in Ref. 12. To recover (1)–(3) from CDD, one fixes the contact Hamiltonian to be  $h = \exp(\Theta/n)$  and rescales time according to  $dt \mapsto h/n dt$ .

Another important property of the system (1)–(3) is that it has associated an invariant function.<sup>18</sup> To see this, it is convenient to extend the  $(2n + 1)$ -dimensional phase space to the *Extended Phase Space* (EPS) dimensionality  $2n + 2$ , by adding a new coordinate  $v$ , with equation of motion

$$\dot{v} = -\frac{\text{div}(X)}{n}, \quad (5)$$

where  $X$  is the vector field defining the system (1)–(3). A straightforward calculation shows that

$$\dot{v} = \frac{\partial \Theta(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta)}{\partial \zeta} \quad (6)$$

and that, given a solution  $\phi(t)$  of (1)–(3), the quantity

$$I_\phi(t) = \Theta(\phi(t)) + nv(\phi(t)) \quad (7)$$

is constant with respect to time  $t$  (i.e.,  $\dot{I}_\phi \equiv 0$ ) and thus is an invariant of the flow (1)–(3) and (6).

We remark that the  $(2n + 2)$ -dimensional system of Equations (1)–(3) and (6) can be given a bracket formulation in terms of a Poisson-like structure; see Refs. 26 and 27. However, using the methods in Refs. 26 and 27, it can be shown that this bracket does not satisfy the Jacobi identity and therefore the system is not Hamiltonian. Another way to check that the systems (1)–(3) and (6) are not Hamiltonian is to compute the divergence, which is non-zero. This result also shows that despite the fact that the system has a

conserved quantity, symplectic integrators are not suitable for this dynamics.

For simulations in the canonical ensemble, Eq. (4) becomes

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \zeta) = \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]}{\mathcal{Z}} f(\zeta), \quad (8)$$

where  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  is the Hamiltonian of the physical system,  $\beta$  the constant inverse of the reservoir temperature,  $\mathcal{Z}$  the partition function, and  $f(\zeta)$  a distribution for the variable  $\zeta$ . Substituting the joint distribution (8) into Equations (1)–(3) and using (6), we obtain the following equations of motion in the EPS:

$$\begin{aligned} \dot{q}^i &= \beta \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\beta \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^i} + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} p_i, \\ \dot{\zeta} &= \beta \sum_{i=1}^n \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} p_i - n, \\ \dot{\nu} &= -\frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)}. \end{aligned}$$

By rescaling the vector field as

$$X \mapsto \frac{X}{\beta} \equiv X_{\text{EPS}}, \quad (9)$$

which is equivalent to the scaling in time  $t \mapsto \beta t$ , we obtain a more natural form for the equations of motion,

$$\dot{q}^i = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i}, \quad (10)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^i} + \frac{f'(\zeta)}{\beta f(\zeta)} p_i, \quad (11)$$

$$\dot{\zeta} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} p_i - \frac{n}{\beta}, \quad (12)$$

$$\dot{\nu} = -\frac{f'(\zeta)}{\beta f(\zeta)}. \quad (13)$$

Since  $\beta$  is constant, such a rescaling in time changes neither the equilibrium properties of the system nor the integral curves of the vector field.<sup>28,36</sup>

The invariant quantity (7), after rescaling, is

$$I_\phi(t) = H(\mathbf{p}(\phi(t)), \mathbf{q}(\phi(t))) - \frac{\ln f(\zeta(\phi(t)))}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu(\phi(t)). \quad (14)$$

Finally, it can be shown that the dynamics (10)–(13) in the EPS has the invariant measure<sup>29</sup>

$$d\mu = e^{n\nu} d^n q d^n p d\zeta d\nu, \quad (15)$$

which, using the conservation law (14), can be rewritten as

$$\begin{aligned} d\mu &= e^{n\nu} \delta \left( H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \frac{\ln f(\zeta)}{\beta} + \frac{n}{\beta} \nu - C \right) \\ &\times d^n q d^n p d\zeta d\nu, \end{aligned} \quad (16)$$

where  $C$  is a constant defined by the initial condition. From (16) a canonical distribution for the physical phase space follows after integration of the additional degrees of freedom  $\zeta$  and  $\nu$ . Therefore, assuming ergodicity and provided there

are no additional integrals of motion, the dynamics (10)–(13) dynamically generate the canonical ensemble.<sup>29</sup>

We remark that the role of the thermostat is codified in the function  $f(\zeta)$  and that different choices of  $f$  lead to different dynamics, which are all, in principle, consistent with the canonical ensemble. For example, choosing  $f(\zeta)$  as a Gaussian distribution one obtains the Nosé–Hoover dynamics, choosing a quartic distribution one obtains the dynamics proposed in Ref. 18, and with a choice of a logistic distribution one obtains the dynamics introduced in Ref. 12.

### III. GEOMETRIC INTEGRATION

In this section, we present the main result of this paper, a geometric integrator for the flow (10)–(13) that applies to any possible choice of the thermostating function  $f(\zeta)$ .

An integrator is called *geometric* if it preserves exactly one or more of the geometric properties of a system of differential equations.<sup>16</sup> For example, symplectic integrators are suitable for the integration of systems in the microcanonical ensemble, since they conserve the symplectic form and hence the phase space volume exactly.<sup>16</sup> Furthermore, even though the energy is not preserved exactly by the approximate dynamics, errors are bounded along the integration; see Ref. 5 for details. It is thus desirable for an integrator to be geometric.<sup>14</sup>

#### A. Splitting of the vector field

We now present a geometric integrator for the systems (10)–(13) with properties analogous to those of symplectic integrators for conservative systems, since it conserves the invariant measure (15) and maintains the error in the invariant quantity (14) bounded. The fulfillment of the first property can be examined analytically, while the second property is checked through numerical experiments.

To build the integrator we use the *splitting method*.<sup>15</sup> The idea of this method is to decompose a vector field  $X$  as the sum  $X = \sum_i X_i$  of simpler vector fields, each  $X_i$  sharing the same properties as  $X$ , that are easier to treat numerically. In our case, we wish to preserve the conservation of the invariant measure under this splitting. Concretely, since  $X_{\text{EPS}}$  given in (9) satisfies

$$\mathcal{L}_{X_{\text{EPS}}} d\mu = 0, \quad (17)$$

where  $\mathcal{L}$  is the Lie derivative (i.e., the derivative along the vector field  $X_{\text{EPS}}$ <sup>5</sup>) and  $d\mu$  is given in (15), we require each vector field in the splitting  $X_{\text{EPS}} = \sum_i X_i$  to separately satisfy

$$\mathcal{L}_{X_i} d\mu = 0. \quad (18)$$

We begin by separating  $X_{\text{EPS}}$  into two parts,

$$X_{\text{EPS}} = X_{\text{sys}} + X_{\text{th}}, \quad (19)$$

with  $X_{\text{sys}}$  the vector field associated with the Hamiltonian evolution of the physical system,

$$X_{\text{sys}} = X_{\text{sys}}^1 + X_{\text{sys}}^2 \quad (20)$$

$$= \left[ -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right] + \left[ \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q^i} \right] \quad (21)$$



and  $X_{\text{th}}$  the vector field associated with the action of the thermostat,

$$X_{\text{th}} = X_{\text{th}}^1 + X_{\text{th}}^2 \quad (22)$$

$$= \left[ \left( \sum_{i=1}^n \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} p_i - \frac{n}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \right] + \left[ \frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{g(\zeta)}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \right], \quad (23)$$

where  $g(\zeta) \equiv d \ln f(\zeta) / d\zeta$ . It is easy to check that if the Hamiltonian of the physical system is of the form  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$ , then

$$\dot{\mu}_{X_{\alpha}^{(i)}} = 0 \quad \text{for } \alpha = \text{sys, th} \quad \text{and } i = 1, 2 \quad (24)$$

and thus the individual vectors  $X_{\text{sys}}^1, X_{\text{sys}}^2, X_{\text{th}}^1$ , and  $X_{\text{th}}^2$  provide the required splitting of  $X_{\text{EPS}}$ .

We proceed with the composition of the individual flows generated by each vector field  $X_{\alpha}^i$ . There are different ways to perform such a composition; see, e.g., Refs. 15 and 30. Here, we use a simple factorization scheme that is enough to illustrate the validity of our integrator.

## B. Numerical algorithm

We recall that formally the flow  $\phi_{\text{EPS}}(t)$  defined by the vector field  $X_{\text{EPS}}$  is applied to an initial condition  $\omega$  as<sup>5</sup>

$$\phi_{\text{EPS}}(t)(\omega) = \exp(tX_{\text{EPS}})(\omega). \quad (25)$$

Since the right hand side of (25) cannot be evaluated analytically, we take advantage of the splitting of Sec. III A and of a particular method of composition in order to numerically integrate the dynamics (10)–(13). The method of composition that we use in this work is the *symmetric Trotter factorization* (also known as the Strang splitting formula or Suzuki's 2nd order method),<sup>4,17,20</sup> which is one of the simplest methods to implement a geometric algorithm and test its properties.<sup>14</sup>

The Trotter factorization of the flow corresponding to the splitting (19), applied to a single time step  $\tau$ , is

$$\exp(\tau X_{\text{EPS}}) = \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}\right) \exp(\tau X_{\text{sys}}) \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}\right) + \mathcal{O}(\tau^3). \quad (26)$$

Applying again the Trotter factorization to the further splittings (20) and (22), we obtain

$$\begin{aligned} \exp(\tau X_{\text{EPS}}) &= \exp\left(\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1\right) \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}^2\right) \exp\left(\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1\right) \\ &\quad \times \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{sys}}^1\right) \exp(\tau X_{\text{sys}}^2) \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{sys}}^1\right) \\ &\quad \times \exp\left(\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1\right) \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{th}}^2\right) \exp\left(\frac{\tau}{4} X_{\text{th}}^1\right) \\ &\quad + \mathcal{O}(\tau^3). \end{aligned} \quad (27)$$

Alternatively, the superscripts 1 and 2 may be exchanged, producing an equivalent algorithm.

From now on, we consider a mechanical system with Hamiltonian

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}). \quad (28)$$

The action of the thermostat in (26) is codified by the operator  $L_{\text{th}}(\tau) = \exp(\tau/2 X_{\text{th}})$ , whose effect at each time step  $\tau$  is given by the following rule (see the Appendix for details):

$$L_{\text{th}}(\tau) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \exp\left[\frac{\tau}{2} \left(\frac{g(\zeta)}{\beta}\right)\right] \\ \zeta + \frac{\tau}{4} \left[ \exp\left(\tau \frac{g(\zeta)}{\beta}\right) \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right] \\ v - \frac{\tau}{2} \left(\frac{g(\zeta)}{\beta}\right) \end{pmatrix}, \quad (29)$$

with

$$\tilde{\zeta} = \zeta + \frac{\tau}{4} \left( \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta} \right). \quad (30)$$

Note the key fact that during this part of the integration no force calculation is required. The only force calculations at each time step are encoded in the integration of the natural (Hamiltonian) evolution of the system. For this reason, our integrator is simple to implement and comparable in simulation time with other non-geometric methods.

We now proceed with the composition of the evolution operators of the vector fields associated to the physical system. A straightforward calculation shows that in our scheme the factorization

$$\exp(\tau X_{\text{sys}}) = \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{sys}}^1\right) \exp(\tau X_{\text{sys}}^2) \exp\left(\frac{\tau}{2} X_{\text{sys}}^1\right) \quad (31)$$

leads to the *velocity Verlet algorithm*, which is a standard second-order integrator for Hamiltonian systems and involves just one force calculation per time step;<sup>4,5</sup> we write  $L_{\text{Verlet}}(\tau) = \exp(\tau X_{\text{sys}})$ . Therefore we conclude that the total effect of the operator on the right hand side of (26) may be codified in the following composition for each time step  $\tau$  and initial condition  $\omega$ :

$$[L_{\text{th}}(\tau) \circ L_{\text{Verlet}}(\tau) \circ L_{\text{th}}(\tau)](\omega), \quad (32)$$

which is our geometric algorithm for the integration of the equations (10)–(13). In order to implement this algorithm in a computer code one is only required to write a routine which performs the action of the thermostat, Equation (29), and one for the action of the standard Verlet algorithm. We remark that in the particular case of the Nosé–Hoover dynamics we recover the integrator considered in Refs. 14 and 20. An

TABLE I. Distributions  $f(\zeta)$  used to perform molecular simulations. The parameter in the Gaussian distribution corresponds to the standard deviation, while in the logistic distribution it corresponds to the mean. The quartic distribution is a generalized Gaussian distribution with parameter  $c$  related to the standard deviation.<sup>32</sup>

Distribution	$f(\zeta)$	Parameter
Gaussian	$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi Q}} \exp\left(-\frac{\beta\zeta^2}{2Q}\right)$	$Q$
Logistic	$\frac{\exp(\zeta - m)}{(1 + \exp(\zeta - m))^2}$	$m$
Quartic	$\frac{2\Gamma(3/4)}{\sqrt{2\pi} c^{-1/4}} \exp(-c \zeta^4)$	$c$

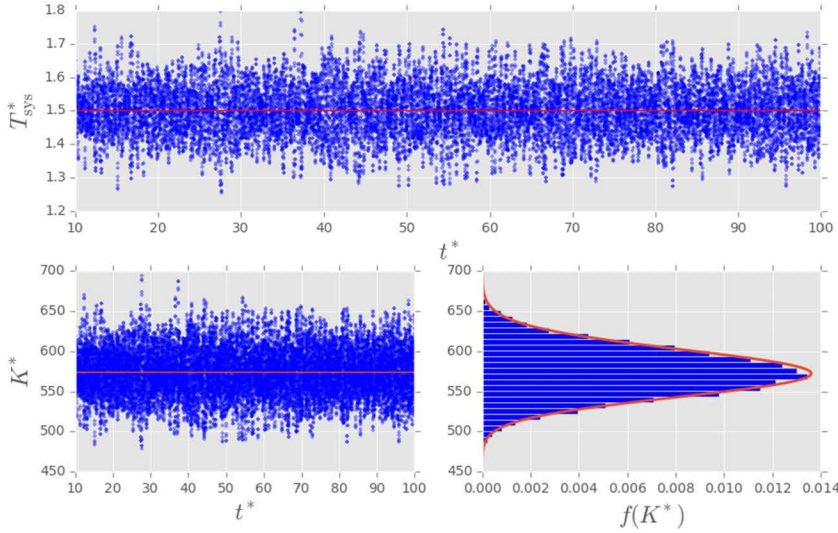


FIG. 1. Evolution of the reduced temperature of the system (33) at equilibrium with the Gaussian thermostat at a reduced temperature  $T_{\text{th}}^* = 1.5$ . We report also the behavior of the reduced kinetic energy  $K^*$  and its numerical distribution  $f(K^*)$ , compared with the theoretical one (34).

extension of this factorization to a higher-order method may be obtained using the Suzuki–Yoshida scheme.<sup>4</sup>

#### IV. NUMERICAL EXPERIMENTS

In this section, we report the results of an implementation of our algorithm in the Julia language (available at Ref. 31), with which we performed simulations of a 256-particle Lennard-Jones fluid in 3 dimensions. A comparison with the non-geometric Gear integrator is also included, in order to show that even though the equilibrium properties are the same for the simulation time considered here, the Gear integrator presents a drift in the invariant quantity.

##### A. Thermostat distributions

We use three different thermostat distributions  $f(\zeta)$  for the dynamics (10)–(13), corresponding to the known different dynamics mentioned in the Introduction: the Gaussian distribution, which yields the classical Nosé–Hoover dynamics; the logistic distribution, introduced in the context of contact density dynamics;<sup>12</sup> and the quartic distribution, considered by Fukuda and Nakamura in density dynamics.<sup>11</sup>

They are summarized in Table I, together with the single free parameter associated to each one.

##### B. Methods and notation

We use a shifted-force potential<sup>1</sup> with a cutoff distance  $r_c^* = 2.5$  (the superscript \* denotes reduced units<sup>3</sup>). In addition, we consider the system enclosed in a cubic box with periodic boundary conditions.<sup>33,37,38</sup>

For comparison with experimental values, we take this potential as a model for argon. A time step  $\Delta t^* = 0.005$  (corresponding to a physical one of  $\Delta t = 11$  fs) and a reduced density  $\rho^* = 0.8$  ( $\rho = 34$  mol/l) are used.  $N = 256$  is the number of particles considered.  $T_{\text{sys}}^*$  refers to the instantaneous reduced temperature of the system,

$$T_{\text{sys}}^* = \frac{2\langle K^* \rangle}{3(N-1)}, \quad (33)$$

while  $T_{\text{th}}^*$  refers to the fixed temperature of the thermostat. The conversion factor between the reduced and physical temperature is 119.8 K. The simulations are carried out by setting the free parameters in the distributions to the values  $Q = 1.0$ ,  $m = 2.0$ , and  $c = 0.1$ .

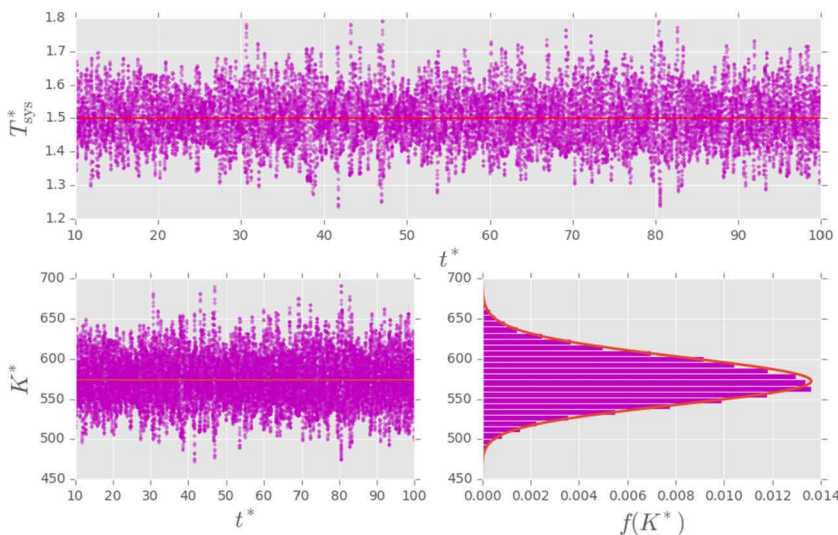


FIG. 2. Evolution of the reduced temperature of the system (33) at equilibrium with the logistic thermostat at a reduced temperature  $T_{\text{th}}^* = 1.5$ . We report also the behavior of the reduced kinetic energy  $K^*$  and its numerical distribution  $f(K^*)$ , compared with the theoretical one (34).

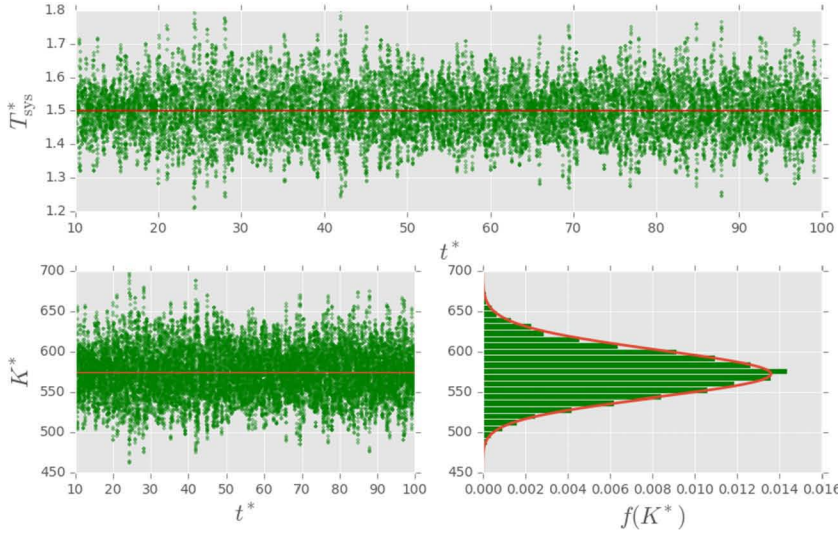


FIG. 3. Evolution of the reduced temperature of the system (33) at equilibrium with the quartic thermostat at a reduced temperature  $T_{\text{th}}^* = 1.5$ . We report also the behavior of the reduced kinetic energy  $K^*$  and its numerical distribution  $f(K^*)$ , compared with the theoretical one (34).

Finally, we take an initial configuration with particles arranged in a cubic simulation box containing 64 face-centered cubic unit cells and velocities determined by the Boltzmann distribution at temperature  $T_{\text{th}}^*$ .

We use the algorithm given in Ref. 19 for the implementation of a sixth-order Gear integrator. The conditions are the same as those used for the geometric integration, with a time step  $\Delta t^* = 0.00125$ .

### C. Results

In Figures 1–3, we show the behavior of  $T_{\text{sys}}^*$  with respect to time after equilibrium is reached for the three different thermostats. We see that  $T_{\text{sys}}^*$  fluctuates around a mean value that coincides with  $T_{\text{th}}^*$ . We report also the behavior of the reduced kinetic energy and its numerical distribution compared to the theoretical one,

$$\rho(K^*) = \frac{e^{-\beta K^*} (K^*)^{\frac{3(N-1)}{2}-1}}{\beta^{\frac{3(N-1)}{2}} \Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)}, \quad (34)$$

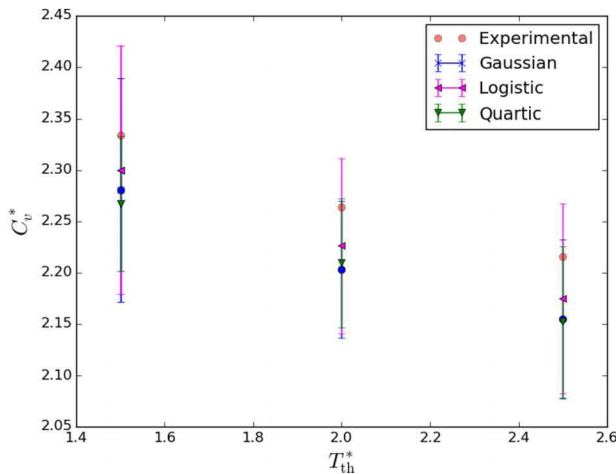


FIG. 4. Reduced heat capacities of each thermostatted dynamics at three different thermostat temperatures ( $T_{\text{th}}^* = 1.5$ ,  $T_{\text{th}}^* = 2.0$ , and  $T_{\text{th}}^* = 2.5$ ). The error bars represent the standard deviation of the result corresponding to 50 realizations of the simulation.

showing that the results agree with the theoretical expectations in all three cases.

The fluctuations of the energy are used to determine the reduced heat capacity of the system according to

$$C_v^* = \frac{\langle (H^* - \langle H^* \rangle)^2 \rangle}{N \langle T_{\text{sys}}^* \rangle^2}, \quad (35)$$

where the average is performed with respect to time in the numerical simulation. In Figure 4 we compare the results obtained with the tabulated values for argon under the same conditions<sup>34</sup>. We display the mean values of  $C_v^*$  for the three different temperatures analyzed, together with the corresponding standard deviation bars obtained using a sample of 50 simulations for each case, showing statistical agreement with the experimental values.

As a final test that the three different dynamics correctly reproduce the canonical ensemble, we calculate in each case the scaled covariance of the kinetic and the potential energy, defined as

$$\text{cov}^*(K, U) = \frac{\langle \Delta K^* \Delta U^* \rangle}{N \langle T_{\text{sys}}^* \rangle^2} \quad (36)$$

with  $\Delta Y = Y - \langle Y \rangle$  for  $Y = U^*, K^*$ . This quantity is expected to vanish at equilibrium.<sup>35</sup> In Table II we show the covariances for samples of 50 simulations. They are in agreement with the expectation in each case.

TABLE II. Mean reduced covariances (mean) and standard deviations (std) of the kinetic and potential energy calculated with formula (36) for 50 simulations in each case under the specified conditions.

Reservoir	$T_{\text{th}}^* = 1.5$		$T_{\text{th}}^* = 2.0$		$T_{\text{th}}^* = 2.5$	
	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std
Gaussian	$-6.22 \times 10^{-4}$	0.017	$-1.67 \times 10^{-3}$	0.014	$-6.76 \times 10^{-4}$	0.012
Logistic	$8.64 \times 10^{-3}$	0.025	$5.73 \times 10^{-3}$	0.018	$2.66 \times 10^{-3}$	0.014
Quartic	$-1.23 \times 10^{-3}$	0.015	$1.00 \times 10^{-4}$	0.013	$7.61 \times 10^{-4}$	0.008



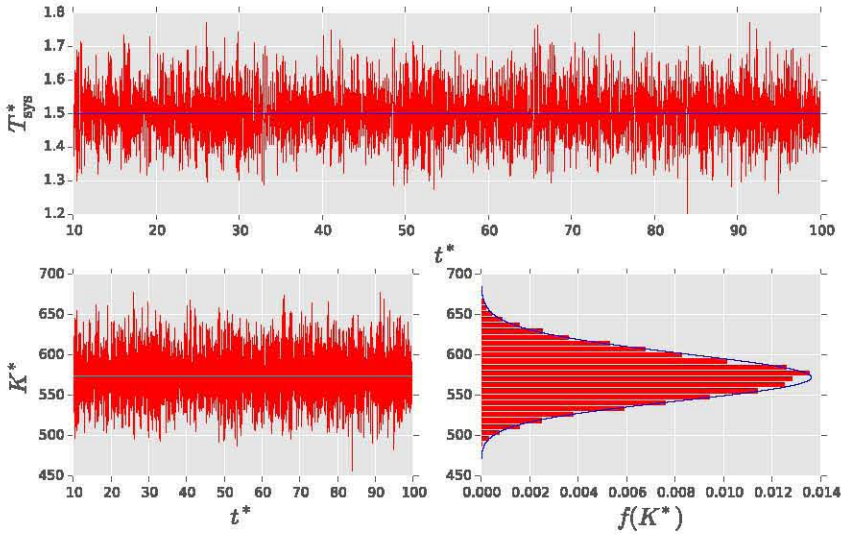


FIG. 5. Evolution of the reduced temperature of the system (33) at equilibrium with the logistic thermostat and the Gear integrator at a reduced temperature  $T_{th}^* = 1.5$ . We report also the behavior of the reduced kinetic energy  $K^*$  and its numerical distribution  $f(K^*)$ , compared with the theoretical one (34).

#### D. Comparison with Gear integrator

The Gear integrator belongs to the class of predictor–corrector methods and is often used for the integration of the equations of motion of thermostatted systems.<sup>2,19</sup> A comparison between Gear and a geometric integrator for the Gaussian (i.e., Nosé–Hoover) thermostat has been carried out in Ref. 20. Here we compare the two schemes for the case of the dynamics coupled to the logistic thermostat. The results from both integrations are equivalent as regards the physical quantities, see, e.g., Figure 5. However, a difference appears when we keep track of the evolution of the invariant quantity (14) as the system is numerically integrated; see Figure 6. Since our algorithm is constructed so as to preserve just the invariant measure, the invariant quantity is not necessarily preserved exactly by the approximate dynamics. However, its fluctuations are expected to be bounded and not to have any particular drift. Figure 6 confirms this expectation for the three thermostat dynamics considered. On the contrary,

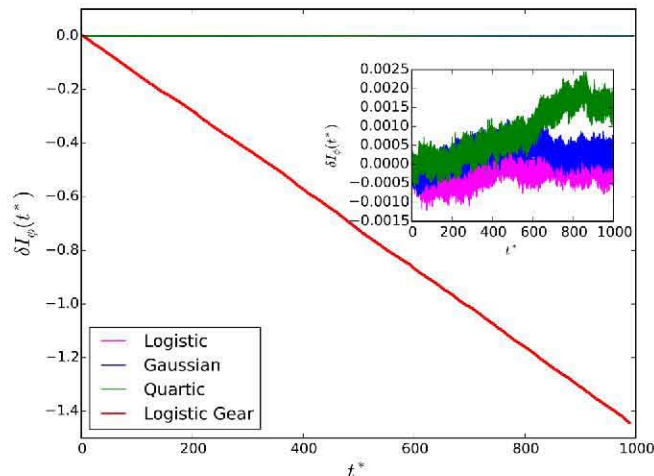


FIG. 6. Evolution of the relative error in the invariant  $\delta I_\phi(t^*) = \frac{I(t^*) - I(t_{eq}^*)}{I(t_{eq}^*)}$  after equilibrium has been reached ( $t_{eq}^* = 5.0$ ). A random simulation was chosen for the same reduced temperature  $T_{th}^* = 1.5$ . On the scale of the graph the behavior for the three thermostats integrated with the geometric integrator is the same. A magnification is shown in the inset.

we see that the Gear integrator presents a pronounced drift. We remark that the fact that the quantity (14) is invariant for the dynamics is assumed in order to prove that the system samples the correct (canonical) ensemble. Since Gear introduces a drift in this quantity, one needs to instead perform several tests on the physical quantities to verify that indeed the results are correct.

#### V. CONCLUSIONS

In this work, we have provided a new integrator for molecular dynamics simulations in the canonical ensemble. The main characteristics of our integrator are that it is geometric, in the sense that it preserves the invariant measure of the dynamics, and that it works for any type of thermostat within the density dynamics formalism. Different thermostatted dynamics may be generated according to Equations (10)–(13) by specifying the distribution  $f(\zeta)$  and they are all expected to give rise to a canonical ensemble, provided the ergodic assumption is fulfilled. Our algorithm provides a unified framework for the integration of all these thermostatted dynamics, and thus a useful tool for their comparison. In fact, while in principle the thermodynamic properties of the system do not depend on the subtleties of the thermostat algorithm, in practice there are issues that may cause a thermostat to be preferable over another. As an example, it is known for the Nosé–Hoover thermostat that the choice of  $Q$  is an important factor for the correctness of the simulation.<sup>22,35</sup>

In order to obtain results that are consistent and comparable for simulations of different thermostatted dynamics, it is necessary to use the same integrator for all cases. Our integrator provides such a unified scheme to compare different canonical dynamics, as shown here, or even to extend the comparison to more sophisticated deterministic algorithms, such as Nosé–Hoover chains.<sup>25</sup>

Future work will be devoted to the implementation of the algorithm with higher-order methods, the simulation of physical systems, the extension of the integrator to ensembles different from the canonical one, and to non-equilibrium dynamics.



## ACKNOWLEDGMENTS

A.B. is supported by a DGAPA–UNAM postdoctoral fellowship. D.T. acknowledges financial support from CONACYT, CVU No. 442828. D.P.S. acknowledges financial support from DGAPA–UNAM Grant No. PAPIIT–IN117214 and from a CONACYT sabbatical fellowship. D.P.S. thanks Alan Edelman and the Julia group at MIT for hospitality while this work was completed.

## APPENDIX: DERIVATION OF THE EFFECT OF $L_{\text{th}}(\tau)$ ON AN INITIAL CONDITION

The flow defined in (26) is composed of two parts: the operator  $L_{\text{th}}(\tau) = \exp(\tau/2X_{\text{th}})$ , describing the effect of the thermostat on the dynamics, and an operator describing the natural (Hamiltonian) evolution of the system. Here we focus on the details of the derivation of the integrator for  $L_{\text{th}}(\tau)$ , Equation (29).

Following (27), we start with the evaluation of the operator  $\exp(\frac{\tau}{4}X_{\text{th}}^1)$ , with  $X_{\text{th}}^1$  given in (23). This transformation amounts to the translation

$$\exp\left(\frac{\tau}{4}X_{\text{th}}^1\right)(\omega) = \exp\left(\frac{\tau}{4}\left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial \zeta}\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta \\ \nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4}\left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \\ \nu \end{pmatrix}. \quad (\text{A1})$$

We proceed to evaluate  $\exp(\frac{\tau}{2}X_{\text{th}}^2)$ , with  $X_{\text{th}}^2$  again given in (23). Note that the components of  $X_{\text{th}}^2$  commute with each other. This allows us to apply directly the operator  $\exp(\frac{\tau}{2}X_{\text{th}}^2)$  over the evolved initial condition without a further splitting, to obtain

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\tau}{2}X_{\text{th}}^2\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4}\left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \\ \nu \end{pmatrix} &= \exp\left(\frac{\tau}{2}\left(\frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{g(\zeta)}{\beta} \frac{\partial}{\partial \nu}\right)\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4}\left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \\ \nu \end{pmatrix} \\ &= \exp\left(\frac{\tau}{2}\left(\frac{g(\zeta)}{\beta} p_i \frac{\partial}{\partial p_i}\right)\right) \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \\ \zeta + \frac{\tau}{4}\left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \\ \nu - \frac{\tau}{2}\left(\frac{g(\zeta)}{\beta}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q^i \\ p_i \exp\left(\frac{\tau}{2}\left(\frac{g(\zeta)}{\beta}\right)\right) \\ \zeta + \frac{\tau}{4}\left(\exp\left(\tau \frac{g(\zeta)}{\beta}\right) \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{n}{\beta}\right) \\ \nu - \frac{\tau}{2}\left(\frac{g(\zeta)}{\beta}\right) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

where in the last equality we have used the identity  $[\exp(cx \frac{\partial}{\partial x})]f(x) = f(x \exp(c))$ .<sup>4</sup> Finally, we apply again the operator  $\exp(\frac{\tau}{4}X_{\text{th}}^1)$  to the evolved condition (A2), arriving at (29).

<sup>1</sup>M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, 1989).

<sup>2</sup>D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, 2004).

<sup>3</sup>D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications* (Academic Press, 1996).

<sup>4</sup>M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford Graduate Texts (Oxford University Press, Oxford, 2010).

<sup>5</sup>B. Leimkuhler and C. Matthews, *Molecular Dynamics: With Deterministic and Stochastic Numerical Methods* (Springer, 2015), Vol. 39.

<sup>6</sup>D. J. Evans and B. L. Holian, "The Nosé–Hoover thermostat," *J. Chem. Phys.* **83**(8), 4069 (1985).

<sup>7</sup>W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys. Rev. A* **31**(3), 1695 (1985).

<sup>8</sup>J. Jellinek and R. S. Berry, "Generalization of Nosé's isothermal molecular dynamics," *Phys. Rev. A* **38**(6), 3069 (1988).

<sup>9</sup>J. Jellinek, "Dynamics for nonconservative systems: Ergodicity beyond the microcanonical ensemble," *J. Phys. Chem.* **92**(11), 3163–3173 (1988).

<sup>10</sup>D. Kusnezov, A. Bulgac, and W. Bauer, "Canonical ensembles from chaos," *Ann. Phys.* **204**(1), 155–185 (1990).

<sup>11</sup>I. Fukuda and H. Nakamura, "Tsallis dynamics using the Nosé–Hoover approach," *Phys. Rev. E* **65**(2), 026105 (2002).

<sup>12</sup>A. Bravetti and D. Tapias, "Thermostat algorithm for generating target ensembles," *Phys. Rev. E* **93**, 022139 (2016).

<sup>13</sup>A. Bravetti, H. Cruz, and D. Tapias, "Contact Hamiltonian mechanics," preprint [arXiv:1604.08266](https://arxiv.org/abs/1604.08266) (2016).

<sup>14</sup>G. S. Ezra, "Reversible measure-preserving integrators for non-Hamiltonian systems," *J. Chem. Phys.* **125**(3), 034104 (2006).

<sup>15</sup>R. I. McLachlan and G. R. W. Quispel, "Splitting methods," *Acta Numer.* **11**, 341–434 (2002).

<sup>16</sup>R. I. McLachlan and G. R. W. Quispel, "Geometric integrators for ODEs," *J. Phys. A: Math. Gen.* **39**(19), 5251 (2006).

<sup>17</sup>E. Hairer, C. Lubich, and G. Wanner, *Geometric Numerical Integration: Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations* (Springer Science & Business Media, 2006), Vol. 31.

<sup>18</sup>I. Fukuda and H. Nakamura, "Construction of an extended invariant for an arbitrary ordinary differential equation with its development in a numerical integration algorithm," *Phys. Rev. E* **73**(2), 026703 (2006).

- <sup>19</sup>R. J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms, and Object-Oriented* (Elsevier, 2002).
- <sup>20</sup>H. Ishida and A. Kidera, "Constant temperature molecular dynamics of a protein in water by high-order decomposition of the Liouville operator," *J. Chem. Phys.* **109**(8), 3276–3284 (1998).
- <sup>21</sup>H. Okumura, S. G. Itoh, A. M. Ito, H. Nakamura, and T. Fukushima, "Manifold correction method for the Nosé–Hoover and Nosé–Poincaré molecular dynamics simulations," *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**(2), 024003 (2014).
- <sup>22</sup>K. Cho and J. Joannopoulos, "Ergodicity and dynamical properties of constant-temperature molecular dynamics," *Phys. Rev. A* **45**(10), 7089 (1992).
- <sup>23</sup>H. Watanabe and H. Kobayashi, "Ergodicity of a thermostat family of the Nosé–Hoover type," *Phys. Rev. E* **75**(4), 040102 (2007).
- <sup>24</sup>F. Legoll, M. Luskin, and R. Moekel, "Non-ergodicity of the Nosé–Hoover thermostatted harmonic oscillator," *Arch. Ration. Mech. Anal.* **184**(3), 449–463 (2007).
- <sup>25</sup>G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, "Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics," *J. Chem. Phys.* **97**(4), 2635–2643 (1992).
- <sup>26</sup>A. Sergi and M. Ferrario, "Non-Hamiltonian equations of motion with a conserved energy," *Phys. Rev. E* **64**(5), 056125 (2001).
- <sup>27</sup>A. Sergi, "Non-Hamiltonian equilibrium statistical mechanics," *Phys. Rev. E* **67**(2), 021101 (2003).
- <sup>28</sup>The situation is more delicate when the rescaling is due to a scalar function (see, e.g., Refs. 9 and 36). However, one can prove that the average results coincide provided one uses the correct rescaled measure.<sup>36</sup>
- <sup>29</sup>M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti, and G. J. Martyna, "Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems," *J. Chem. Phys.* **115**(4), 1678–1702 (2001).
- <sup>30</sup>R. I. McLachlan, "On the numerical integration of ordinary differential equations by symmetric composition methods," *SIAM J. Sci. Comput.* **16**(1), 151–168 (1995).
- <sup>31</sup>See <http://github.com/dapias/Lennard-Jones-julia> for the Julia code.
- <sup>32</sup>S. Nadarajah, "A generalized normal distribution," *J. Appl. Stat.* **32**(7), 685–694 (2005).
- <sup>33</sup>The use of periodic conditions introduces three additional conserved quantities, the components of the total linear momentum. By considering an initial condition with vanishing linear momentum, we may continue using the DD equations with the corrected number of degrees of freedom  $\tilde{n} = n - 3$ . For a discussion concerning the Nosé–Hoover case, see Refs. 37 and 38.
- <sup>34</sup>See <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> for NIST standard reference database.
- <sup>35</sup>G. Valenzuela, J. Saavedra, R. Rozas, and P. Toledo, "Analysis of energy and friction coefficient fluctuations of a Lennard-Jones liquid coupled to the Nosé–Hoover thermostat," *Mol. Sim.* **41**(7), 521–530 (2015).
- <sup>36</sup>I. Fukuda and K. Moritsugu, "Double density dynamics: Realizing a joint distribution of a physical system and a parameter system," *J. Phys. A: Math. Theor.* **48**(45), 455001 (2015).
- <sup>37</sup>S. Melchionna, "Constrained systems and statistical distribution," *Phys. Rev. E* **61**(6), 6165 (2000).
- <sup>38</sup>K. Cho, J. D. Joannopoulos, and L. Kleinman, "Constant-temperature molecular dynamics with momentum conservation," *Phys. Rev. E* **47**, 3145–3151 (1993).

# Ergodicity of One-dimensional Systems Coupled to the Logistic Thermostat

Diego Tapias<sup>1</sup>, Alessandro Bravetti<sup>2</sup>, David P. Sanders<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México  
E-mail: diego.tapias@nucleares.unam.mx*

<sup>2</sup>*Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México  
E-mail: alessandro.bravetti@iimas.unam.mx*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México  
E-mail: dpsanders@ciencias.unam.mx*

<sup>4</sup>*Computer Science and Artificial Intelligence Laboratory, Massachusetts Institute of Technology  
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139, USA*

Received: 04 December 2016; revised: 10 January 2017; accepted: 11 January 2017; published online: 31 January 2017

**Abstract:** We analyze the ergodicity of three one-dimensional Hamiltonian systems, with harmonic, quartic and Mexican-hat potentials, coupled to the logistic thermostat. As criteria for ergodicity we employ: the independence of the Lyapunov spectrum with respect to initial conditions; the absence of visual “holes” in two-dimensional Poincaré sections; the agreement between the histograms in each variable and the theoretical marginal distributions; and the convergence of the global joint distribution to the theoretical one, as measured by the Hellinger distance. Taking a large number of random initial conditions, for certain parameter values of the thermostat we find no indication of regular trajectories and show that the time distribution converges to the ensemble one for an arbitrarily long trajectory for all the systems considered. Our results thus provide a robust numerical indication that the logistic thermostat can serve as a single one-parameter thermostat for stiff one-dimensional systems.

**Key words:** logistic thermostat, ergodicity, Gibbs’ ensemble

---

## I. INTRODUCTION

The introduction by Nosé and Hoover of deterministic equations of motion consistent with the canonical ensemble allowed to make a connection between microscopic and macroscopic descriptions for ensembles different from the microcanonical [1, 2]. However, there is a practical limitation that impedes the use of the Nosé-Hoover equations for a given system, namely ergodicity. Roughly speaking, a system is *ergodic* if for almost any trajectory, taking long-time averages is equivalent to taking ensemble averages [3, 4]. For the majority of physical systems, ergodicity can be tested only through numerical experiments.

The Nosé-Hoover thermostat fails to be ergodic for a one-dimensional harmonic oscillator [2]. Therefore, various alternative schemes have been proposed to simulate a harmonic oscillator in the canonical ensemble [5-11], some of which seem to be ergodic, in the sense that they pass a series of different numerical tests designed to detect this property. Among the ergodic schemes, the “0532” thermostat is the only one that requires the addition of a single thermostating force [11] (see also the discussion in [12]).

The “0532” model was inspired by the observation that a cubic thermostat force enhances ergodicity with respect to the linear (Nosé-Hoover) one [5, 6, 11]. Thus the authors

in [11] started with a general parametric three-dimensional dynamical system with a cubic friction force, designed to control directly the first three even moments of the momentum  $p$ . They then adjusted the parameters for the case of a harmonic potential, using a  $\chi^2$  test, by imposing that the joint probability distribution be Gaussian in the three variables.

The method described in the last paragraph can be extended in principle to more general one-dimensional potentials. However, there are two major drawbacks. First, one has to repeat the  $\chi^2$  test for each potential, which is a computationally demanding task. Second, the form of the parametric equations to be tested may depend on the potential of the system to be thermostatted and thus the idea of generality behind the Nosé-Hoover equations is lost. Furthermore, the analysis in [13] has shown that this thermostat works well for the one-dimensional harmonic oscillator, but not for the quartic potential.

For these reasons it is relevant to ask if there is a general scheme depending just on the addition of a single thermostating force that allows the generation of a large family of ergodic singly-thermostatted one-dimensional systems (ST1DS). This is the challenge of the 2016 Ian Snook prize [13] and the subject of this work.

We start from an algorithm to generate the equations of motion known as Density Dynamics [14]. Combining this scheme with the *logistic thermostat* introduced previously [15, 16] by two of the present authors, we generate a set of ST1DS for different potentials and we show that such systems pass all the numerical tests for ergodicity. The advantage of the Density Dynamics formalism is that the equations of motion are the same in form for any Hamiltonian system, thus retaining the spirit of generality of Nosé and Hoover [14]. The superiority of the logistic thermostat comes from the fact that the thermostating force is highly nonlinear, thus enhancing the ergodicity of the dynamics. Additionally, we show that the equations of motion that we obtain are time-reversible. All these aspects make the logistic thermostat appealing from both a practical and a theoretical perspective.

The structure of the paper is as follows. In section II., we give an introduction to the Density Dynamics formalism and present the logistic thermostat. In section III., we present the numerical methods used to study ergodicity, together with the results obtained. Finally, in section IV. we summarize our results and present the conclusions.

## II. DENSITY DYNAMICS

The Density Dynamics (DD) method was introduced by Fukuda and Nakamura, inspired by the Nosé-Hoover equations of motion [14]. Afterwards, the same method was re-derived by Bravetti and Tapias, starting from a dynamics based on a generalization of Hamilton's equations [15-17].

The DD method provides an algorithm for the generation of a set of equations in a  $(2n + 1)$ -dimensional space consist-

ent with a prescribed probability distribution ( $n$  being the degrees of freedom of the physical system). For a general description of the method we refer to [14-16]. In this section we present its application to ST1DS.

Let  $n = 1$  and consider the 3-dimensional extended phase space with coordinates  $(q, p, \zeta)$ . A one-dimensional Hamiltonian system coupled to a thermostat is expected to present a canonical probability distribution in  $(q, p)$ . So, the invariant distribution to be generated in  $(q, p, \zeta)$  is of the form

$$\rho(q, p, \zeta) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\mathcal{Z}} f(\zeta), \quad (1)$$

where  $\mathcal{Z}$  is a normalization constant and  $f(\zeta)$  is a 1-dimensional probability distribution in  $\zeta$ , i.e.  $f(\zeta)$  is a strictly positive, smooth, integrable function with support in  $\mathbb{R}$ . According to the DD prescription, the equations of motion consistent with the probability density (1) are

$$\dot{q} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p}, \quad (2)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q} + \frac{f'(\zeta)}{\beta f(\zeta)} p, \quad (3)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} p - \frac{1}{\beta}. \quad (4)$$

Consistency between the field  $v = (\dot{q}, \dot{p}, \dot{\zeta})$  and the distribution (1) means that the Liouville equation is satisfied for this pair, i.e.

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\rho v) &= \nabla \cdot (\rho v) = (\nabla \rho) \cdot v + \rho (\nabla \cdot v) = \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \rho}{\partial \zeta} \dot{\zeta} + \rho \left( \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} \right) \\ &= \rho \left( -\beta \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \beta \frac{\partial H}{\partial p} \left( -\frac{\partial H}{\partial q} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{f'}{\beta f} p \right) + \frac{f'}{f} \left( \frac{\partial H}{\partial p} p - \frac{1}{\beta} \right) \right) \\ &\quad + \rho \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} - \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} + \frac{f'}{\beta f} \right) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Naturally, this proof extends directly to systems with more degrees of freedom.

### II. 1. The logistic thermostat

The set of equations (2)-(4) depends on the probability distribution chosen for the extended variable  $f(\zeta)$ , associated with the effect of the thermal reservoir. By choosing a Gaussian distribution with variance  $Q$  and mean 0, we recover the time-reversible Nosé-Hoover equations of motion. These dynamical equations modify the structure of Hamilton's equations by adding a linear friction term that obeys a feedback equation that controls the kinetic energy [2]. For the same system, one can consider different distributions  $f(\zeta)$ . For instance, a Gaussian distribution for  $\zeta^2$  introduces

a cubic friction term, which considerably improves ergodicity [5, 14, 18].

Following the observation that nonlinearity enhances ergodicity, we choose  $f(\zeta)$  to be a logistic distribution:

$$f_{\text{logistic}}(\zeta) = \frac{e^{\frac{\zeta-\mu}{Q}}}{Q(1 + e^{\frac{\zeta-\mu}{Q}})^2} = \frac{1}{4Q} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta - \mu}{2Q}\right), \quad (6)$$

where  $\mu$  is the mean of the distribution and the variance is  $Q^2\pi^2/3$ . We call this choice the *logistic thermostat* and refer to  $Q$  as the ‘‘mass’’ associated with the thermostat, using the same terminology as for the Nosé-Hoover case [19].

In our previous works we used the logistic thermostat with the choice of the parameters  $Q = 1$  and  $\mu = 2$  and we showed that this is a suitable choice to perform molecular dynamics simulations [15, 16]. However, these particular values make the resulting dynamical system not time-reversible, which is an important property for a dynamical model that aims to simulate equilibrium. Here we fix this issue by suggesting a different parameter choice. Choosing  $\mu = 0$ , we see that  $f(\zeta)$  becomes an even function and it follows that the corresponding equations of motion

$$\dot{q} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p}, \quad (7)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q} - \frac{\tanh\left(\frac{\zeta}{2Q}\right)}{\beta Q} p, \quad (8)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} p - \frac{1}{\beta} \quad (9)$$

are time-reversible, i.e. invariant under the transformation  $(q, p, \zeta, t) \rightarrow (q, -p, -\zeta, -t)$ . Equations (7)-(9) constitute our system that provides thermostatted dynamics for any one-dimensional Hamiltonian system encoded in  $H(q, p)$ .

### III. NUMERICAL TESTS AND RESULTS

In this section we numerically test the ergodicity of the system (7)-(9) for three Hamiltonian systems with Hamiltonians given by

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2} + V(q), \quad (10)$$

with potentials

- $V(q) = q^2/2$  (harmonic);
- $V(q) = q^4/4$  (quartic);
- $V(q) = -q^2/2 + q^4/4$  (Mexican hat).

Throughout this section the (inverse) temperature is taken as  $\beta = 1.0$ . The ‘‘mass’’ of the thermostat for the harmonic and quartic systems is  $Q = 0.1$ , whereas for the Mexican hat potential it is  $Q = 0.02$ . These values were chosen on the base of preliminary tests designed to detect violations of ergodicity. For instance, for  $Q = 0.1$  in the case of the Mexican hat potential we found 5 regular trajectories out of 1 million

initial conditions, thus indicating a violation of ergodicity. For this reason the value of  $Q$  considered for such potential is different from the one used for the other systems.

Before proceeding with the numerical analysis, we summarize the relationship between such tests and ergodicity. In essence, an ergodic thermostatted system is expected to present a single chaotic sea of full measure in its extended phase space, so that for almost any initial condition in this set, the numerical distribution in time converges to the theoretical distribution in the ensemble [9, 20, 21]. The study of the chaotic sea relies on both the analysis of the Lyapunov spectrum for a large number of initial conditions and on the observation of Poincaré sections. With these tests one checks the independence of the spectrum with respect to the initial condition and discards the presence of islands that would violate the assumption that the chaotic sea has full measure. Then one proceeds to analyse the equivalence between the numerical distribution and the theoretical one. For this, one observes the visual agreement between the numerical histograms and the marginal theoretical distributions and checks the mean values of certain observables [5, 7, 14, 22]. Recently, stronger tests have been used to analyze the convergence between distributions, based on distances in the distributions space [23, 24]. Here we consider the Hellinger distance [24, 25].

#### III. 1. Lyapunov characteristic exponents

For a dynamical system, the Lyapunov characteristic exponents (LCEs) are asymptotic measures characterizing the average rate of growth (or shrinking) of small perturbations of the solutions [26]. The set of LCEs is grouped in the Lyapunov spectrum.

There are three facts about the Lyapunov spectrum that are relevant for our numerical study: if the largest exponent in the spectrum for a given trajectory is greater than zero, then the trajectory is chaotic; if the sum of exponents in the spectrum for a given trajectory is equal to zero, then its nearby volume is maintained on average; finally, if the spectrum is independent of the initial condition, then the system is ergodic.

In the following, we report the numerical conditions used and discuss our results; for a similar study for different thermostat models, see Ref. [21]. We take ten thousand random initial conditions for each system, with a weight given by the logistic distribution in  $\zeta$  with mean  $\mu = 0$  and  $Q$  chosen according to the potential, as specified above, and by the normal distribution in  $p$  and  $q$ , with mean 0 and variance 1 for each variable. We follow the procedure of Bennetin et al. [26, 27] to calculate the Lyapunov spectrum by setting up the variational equations associated with the system (7)-(9) and solving them together with the original system for each initial condition, using a fourth-order Runge-Kutta integrator with a step size of 0.005 and  $10^7$  time steps.

The relevant results regarding the Lyapunov spectra for each case are reported in Tab. 1. With this test we deduce

	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Harmonic	$0.281 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0.000 \pm 3 \times 10^{-5}$	$-0.281 \pm 2 \times 10^{-3}$
Quartic	$0.243 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0.000 \pm 4 \times 10^{-5}$	$-0.243 \pm 2 \times 10^{-3}$
Mexican hat	$0.385 \pm 7 \times 10^{-3}$	$0.000 \pm 7 \times 10^{-3}$	$-0.386 \pm 7 \times 10^{-3}$

Tab. 1. Mean Lyapunov characteristic exponents, estimated with 10000 different random initial conditions. The errors are standard deviations

that the systems are chaotic and that the exponents within each spectrum add to zero, thus characterizing an equilibrium system (zero average contraction of volume in the extended phase space). Furthermore, the small relative value of the standard deviation suggests the independence of the spectra with respect to the initial condition.

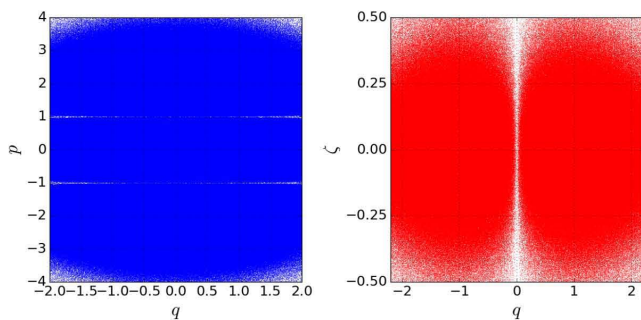


Fig. 1. Poincaré sections for the harmonic potential. Around  $3 \times 10^7$  crossings are shown for the section  $\zeta = 0$  (left) and  $3 \times 10^6$  crossings for the section  $p = 0$  (right). Additionally, the nullcline lines  $p = \pm 1$  (left) and  $q = 0$  (right) are observed

We now proceed to analyze in depth this property. For that, we consider one million initial conditions and integrate the equations of motion needed to obtain the largest LCE for a short time, but sufficiently long to discriminate between a regular and a chaotic trajectory, which we estimate as 500 times the Lyapunov time (inverse of the largest Lyapunov exponent [26]). Then we check the consistency between the exponent obtained and the expected one as given in Tab. 1. When a possible regular trajectory is detected via an anomalously low value of the largest Lyapunov exponent, the equations are integrated for a longer time. We find that for the three systems considered the spectrum is independent of the initial condition.

### III. 2. Poincaré sections

The second test of ergodicity is based on Poincaré sections for a very long trajectory. The visual observation of “holes” in these sections is an indication of the lack of ergodicity [18].

We pick a random initial condition (weighted as in the previous subsection) and integrate numerically the equations (7)-(9) using the adaptive Dormand-Prince Runge-Kutta (4-5) integrator up to a total time of  $1.25 \times 10^7$ . Then we choose two cross sections, given by  $\zeta = 0$  and  $p = 0$  respectively,

and record a point each time the section is crossed. In this way we construct the figures 1, 2 and 3.

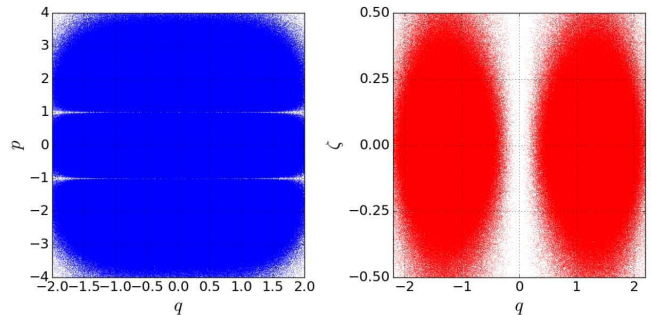


Fig. 2. Poincaré sections for the quartic potential.  $3 \times 10^7$  crossings are shown for the section  $\zeta = 0$  (left) and  $3 \times 10^6$  crossings for the section  $p = 0$  (right). Additionally, the nullcline lines  $p = \pm 1$  (left) and  $q = 0$  (right) are observed

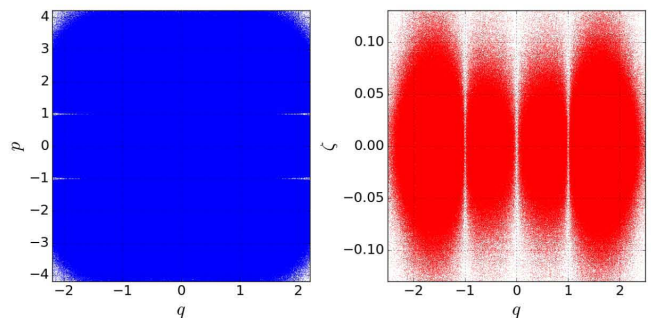


Fig. 3. Poincaré sections for the Mexican hat potential. Around  $1 \times 10^8$  crossings are shown for the section  $\zeta = 0$  (left) and  $4 \times 10^6$  crossings for the section  $p = 0$  (right). Additionally, the nullcline lines  $p = \pm 1$  (left) and  $q = 0, \pm 1$  (right) are observed

We visually observe the absence of “holes” in the cross sections, which constitutes an additional indication of ergodicity.

### III. 3. Marginal distributions

Having determined the existence of the chaotic sea, we proceed to analyze the relation between the distributions. In figures 4, 5 and 6 we check that the numerical marginal distributions correspond to the theoretical ones. In the next section we provide a stronger test, which confirms the convergence of the joint distribution.



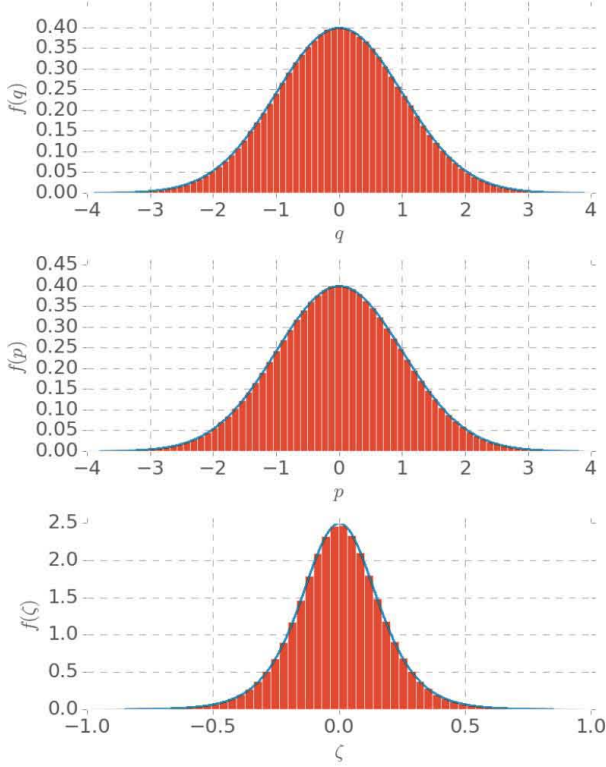


Fig. 4. Histograms compared with exact marginal distributions (solid line) for the harmonic potential

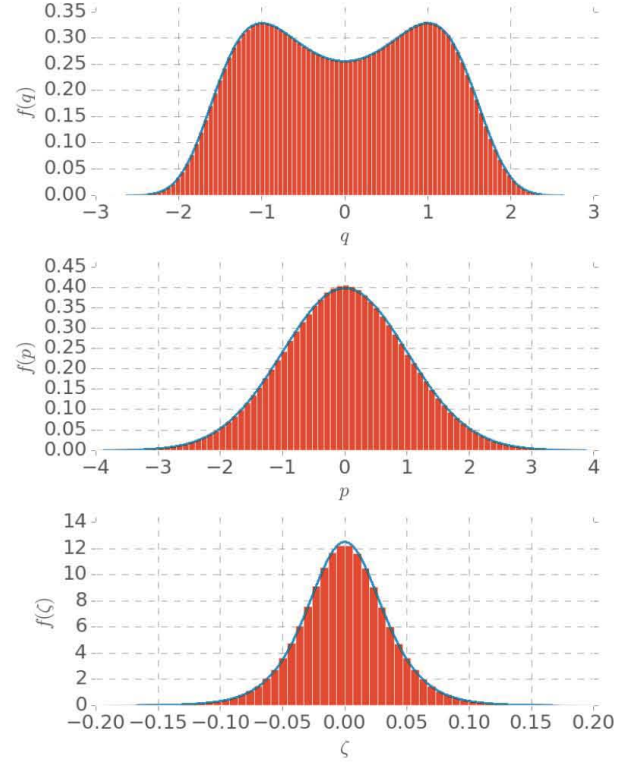


Fig. 6. Histograms compared with exact marginal distributions (solid line) for the Mexican hat potential

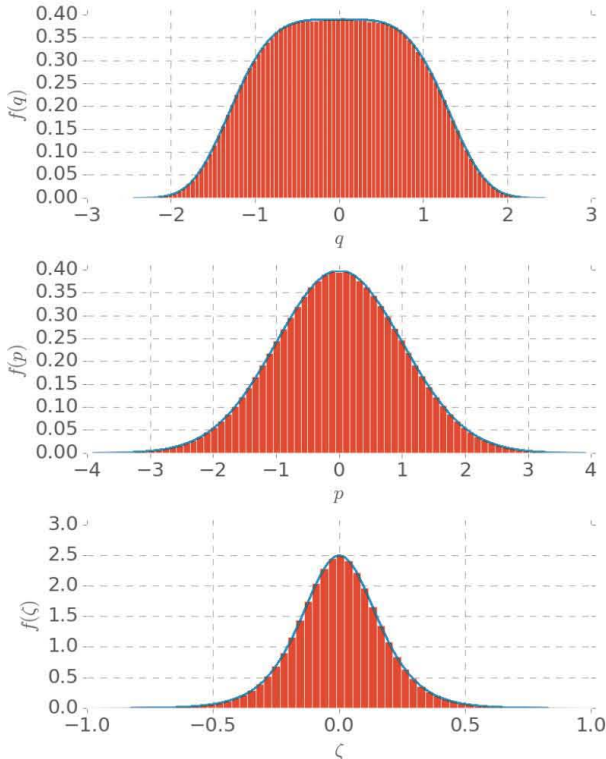


Fig. 5. Histograms compared with exact marginal distributions (solid line) for the quartic potential

### III. 4. Hellinger distance

The DD formalism, by construction, predicts that the joint invariant probability density is (1), where in our case  $f(\zeta)$  is given by (6) and  $\mu = 0$ . Explicitly, we have

$$\rho(p, q, \zeta; Q) = \frac{e^{-\beta H(q, p)} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{2Q}\right)}{\mathcal{Z} 4Q} \quad (11)$$

In this section we analyze the convergence of the numerical joint distribution associated with a very long trajectory to the theoretical invariant distribution (11). For the comparison we use a measure of distance between distributions, the Hellinger distance, which in the extended phase space is defined as [25]

$$D_H(g||f) = 2 \int \int \int (\sqrt{g} - \sqrt{f})^2 dq dp d\zeta, \quad (12)$$

where  $f$  and  $g$  are two three-variate distributions. To calculate this distance, we again integrate a random initial condition with the Dormand-Prince Runge-Kutta (4-5) integrator for a total time  $t = 1.25 \times 10^6$  and sample  $q, p, \zeta$  at a uniform time  $dt_{\text{sampling}} = 0.125$ . For each time interval we determine the experimental joint density by using the Kernel Density Estimation method [25] and then we integrate numerically the equation (12) by considering  $g$  as the experimental density and  $f$  the theoretical one (11). The domain of integration corresponds to the smallest rectangular domain in the extended phase space that contains the whole region explored by the

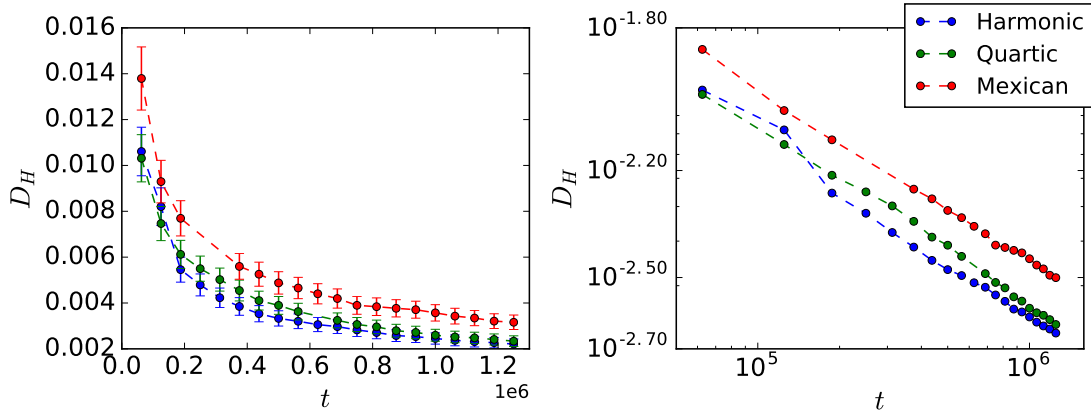


Fig. 7. Hellinger distance for the three potentials as a function of integration time. The right panel shows the log-log plot

trajectory. The results of the evolution of the Hellinger distance with time are displayed in figure 7. As the figure reveals, there is a convergence to the expected distribution with time in all three cases. This completes our study of ergodicity for the potentials considered.

Finally, in order to check that our results do not depend on the integration scheme, we have also performed the simulations using the geometric integrator for systems in the canonical ensemble that we have proposed in [16]. All the tests give the same results, thus confirming that they are independent of the choice of the integrator.

#### IV. CONCLUSIONS

In this work we have performed a thorough numerical investigation on the ergodicity of three important singly-thermostatted one-dimensional systems. We employed a logistic thermostat within the context of the Density Dynamics formalism, with the corresponding equations of motion being a set of coupled time-reversible differential equations, see (7)-(9). These equations have the same structure as those of Nosé-Hoover, but they differ in the friction term, being linear in the Nosé-Hoover case and highly non-linear in our (logistic) case.

For the one-dimensional Hamiltonian systems studied, with a quadratic, quartic and Mexican hat potentials, we numerically studied their ergodicity using four tests:

- Independence of the Lyapunov spectrum from the initial condition.
- No visual holes in the Poincaré sections.
- Agreement between marginal distributions and numerical frequencies.
- Convergence of the joint numerical distribution to the theoretical one, quantified by the Hellinger distance.

All the systems considered passed these numerical tests for ergodicity, thus providing strong numerical evidence that the dynamics of the logistic thermostat with suitable param-

eter values is ergodic for such systems. The programs used for the simulations, written in the Julia language, are available at [28]. Our results show the relevance of the Density Dynamics formalism as a method to generate dynamics compatible with an arbitrary probability distribution. Additionally, we remark the superiority of the logistic thermostat to enhance ergodicity with respect to other thermostats previously used in this framework [9].

In future work, we plan to explore in depth the structure of the phase space as the parameters  $Q$  and  $\beta$  are varied. As the STIDS are time-reversible dynamical systems, they present characteristics which are very similar to those of Hamiltonian systems (e.g. periodic orbits, tori, stochastic regions, etc.) [29, 30]. This structure has been analyzed, for instance, for the harmonic oscillator coupled to the Nosé-Hoover thermostat, showing very interesting properties [31-33]. An analysis of this kind may help to understand the nature of the ergodic behaviour displayed for the parameters chosen in this work.

Additionally, it would be a challenging task to consider a theoretical approach to ergodicity of thermostatted systems by exploiting its geometric structure, as has been done for hamiltonian systems [34].

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. Hoover and Prof. Fukuda for their stimulating comments and Edison Montoya and Uriel Aceves for technical and computational support. AB is supported by a DGAPA-UNAM postdoctoral fellowship. DT acknowledges financial support from CONACYT, CVU No. 442828. DPS acknowledges financial support from DGAPA-UNAM grant PAPIIT-IN117214, and from a CONACYT sabbatical fellowship, and thanks Alan Edelman and the Julia group at MIT for hospitality while this work was carried out.



## References

- [1] S. Nosé, *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*, *Molecular Physics* **52**, 255-268 (1984).
- [2] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions*, *Physical Review A* **31**(3), 1695 (1985).
- [3] C.R. de Oliveira, T. Werlang, *Ergodic hypothesis in classical statistical mechanics*, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **29**(2), 189-201, (2007).
- [4] I. Aleksandr, A. Khinchin, *Mathematical foundations of statistical mechanics*, Courier Corporation, 1949.
- [5] D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer, *Canonical ensembles from chaos*, *Annals of Physics* **204**(1), 155-185 (1990).
- [6] D. Kusnezov, A. Bulgac, *Canonical ensembles from chaos II: Constrained dynamical systems*, *Annals of Physics* **214**(1), 180-218 (1992).
- [7] G.J. Martyna, M.L. Klein, M. Tuckerman, *Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics*, *The Journal of Chemical Physics* **97**(4), 2635-2643 (1992).
- [8] Wm.G. Hoover, B.L. Holian, *Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution*, *Physics Letters A* **211**(5), 253-257 (1996).
- [9] A.C. Brańka, M. Kowalik, K.W. Wojciechowski, *Generalization of the Nosé-Hoover approach*, *The Journal of Chemical Physics* **119**(4), 1929-1936 (2003).
- [10] A. Sergi, G.S. Ezra, *Bulgac-Kusnezov-Nosé-Hoover thermostats*, *Physical Review E* **81**(3), 036705 (2010).
- [11] Wm.G. Hoover, C.G. Hoover, J. Clinton Sprott, *Nonequilibrium systems: hard disks and harmonic oscillators near and far from equilibrium*, *Molecular Simulation* **42**(16), 1300-1316 (2016).
- [12] J.D. Ramshaw, *General formalism for singly thermostated Hamiltonian dynamics*, *Physical Review E* **92**(5), 052138 (2015).
- [13] Wm.G. Hoover, C.G. Hoover, *Singly-Thermostated Ergodicity in Gibbs' Canonical Ensemble and the 2016 Ian Snook Prize*, arXiv preprint arXiv:1607.04595 (2016).
- [14] I. Fukuda, H. Nakamura, *Tsallis dynamics using the Nosé-Hoover approach*, *Physical Review E* **65**(2), 026105 (2002).
- [15] A. Bravetti and D. Tapias, *Thermostat algorithm for generating target ensembles*, *Physical Review E* **93**, 022139 (2016).
- [16] D. Tapias, D.P. Sanders, A. Bravetti, *Geometric integrator for simulations in the canonical ensemble*, *The Journal of Chemical Physics* **145**(8) (2016).
- [17] A. Bravetti and D. Tapias, *Liouville's theorem and the canonical measure for nonconservative systems from contact geometry*, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **48**(24), 245001 (2015).
- [18] Wm.G. Hoover, J. Clinton Sprott, C.G. Hoover, *Ergodicity of a singly-thermostated harmonic oscillator*, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* **32**, 234-240 (2016).
- [19] P.H. Hünenberger, *Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations*, In *Advanced computer simulation*, pages 105-149 Springer, 2005.
- [20] P.K. Patra, B. Bhattacharya, *An ergodic configurational thermostat using selective control of higher order temperatures*, *The Journal of Chemical Physics* **142**(19), 194103 (2015).
- [21] P.K. Patra, J. Clinton Sprott, Wm.G. Hoover, C.G. Hoover, *Deterministic time-reversible thermostats: chaos, ergodicity, and the zeroth law of thermodynamics*, *Molecular Physics* **113**(17-18), 2863-2872 (2015).
- [22] B. Leimkuhler, *Generalized Bulgac-Kusnezov methods for sampling of the Gibbs-Boltzmann measure*, *Physical Review E* **81**(2), 026703 (2010).
- [23] B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil, *A gentle stochastic thermostat for molecular dynamics*, *Journal of Statistical Physics* **135**(2), 261-277 (2009).
- [24] P.K. Patra, B. Bhattacharya, *Nonergodicity of the Nosé-Hoover chain thermostat in computationally achievable time*, *Physical Review E* **90**(4), 043304 (2014).
- [25] A. Basu, H. Shioya, C. Park, *Statistical inference: the minimum distance approach*, CRC Press, 2011.
- [26] Ch. Skokos, *The Lyapunov characteristic exponents and their computation*, In *Dynamics of Small Solar System Bodies and Exoplanets*, pages 63-135 Springer, 2010.
- [27] G. Benettin, L. Galgani, A. Giorgilli, J.M. Strelcyn, *Lyapunov characteristic exponents for smooth dynamical systems and for Hamiltonian systems: A method for computing all of them*, *Meccanica* **15**(9) (1980).
- [28] <https://github.com/dapias/ThermostatedDynamics.jl>.
- [29] J.A.G. Roberts, G.R.W. Quispel, *Chaos and time-reversal symmetry. Order and chaos in reversible dynamical systems*, *Physics Reports* **216**(2), 63-177 (1992).
- [30] J.S.W. Lamb, J.A.G. Roberts, *Time-reversal symmetry in dynamical systems: a survey*, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **112**(1), 1-39 (1998).
- [31] H.A. Posch, Wm.G. Hoover, F.J. Vesely, *Canonical dynamics of the Nosé oscillator: stability, order, and chaos*, *Physical Review A* **33**(6), 4253 (1986).
- [32] L. Wang, X.-S. Yang, *The invariant tori of knot type and the interlinked invariant tori in the Nosé-Hoover oscillator*, *The European Physical Journal B* **88**(3), 1-5 (2015).
- [33] L. Wang, X.-S. Yang, *A vast amount of various invariant tori in the Nosé-Hoover oscillator*, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **25**(12), 123110 (2015).
- [34] C. Liverani, M.P. Wojtkowski, *Ergodicity in Hamiltonian systems*, In *Dynamics reported*, pages 130-202 Springer, 1995.