Métodos Computacionales

Mecánica Estadística

Septiembre 9, 2024

S. Alexis Paz

Departamento de QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba

Virginia Gewin, PLoS Biol 4(8)e278.

MECÁNICA

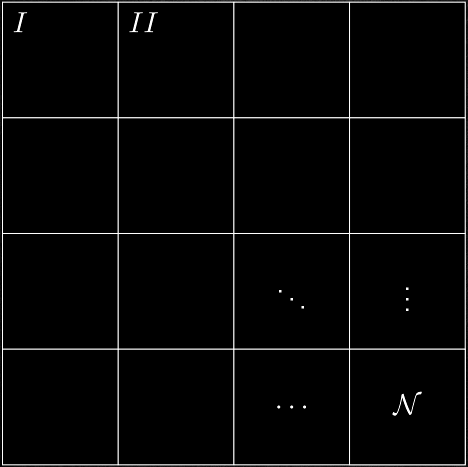
Propiedad Mecánica | Promedio Temporal → Impracticable!! (10^{20} moleculas)

TERMODINÁMICA

Postulados + Ensamble (Gibbs)

Conjunto de sistemas con el mismo estado termodinámico en distintos estados mecánicos

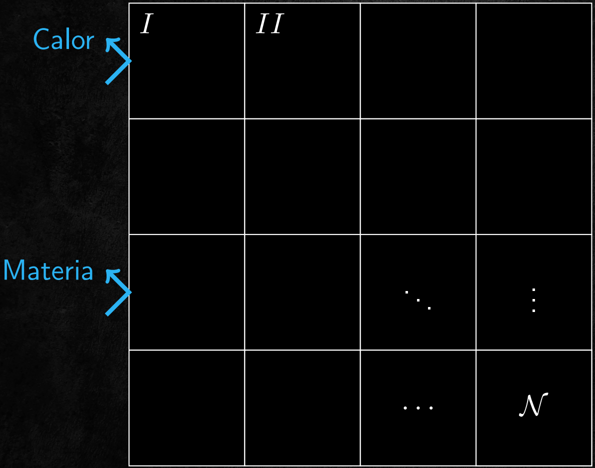
Ensamble de Gibbs



Ejemplo

Sistemas Aislados

Ensamble de Gibbs



Ejemplo
Sistemas
Aislados

Ensamble de Gibbs

I NVE	II NVE		
		$\ddots$	$\vdots$
		$\cdots$	$\mathcal{N}$ NVE

Ejemplo

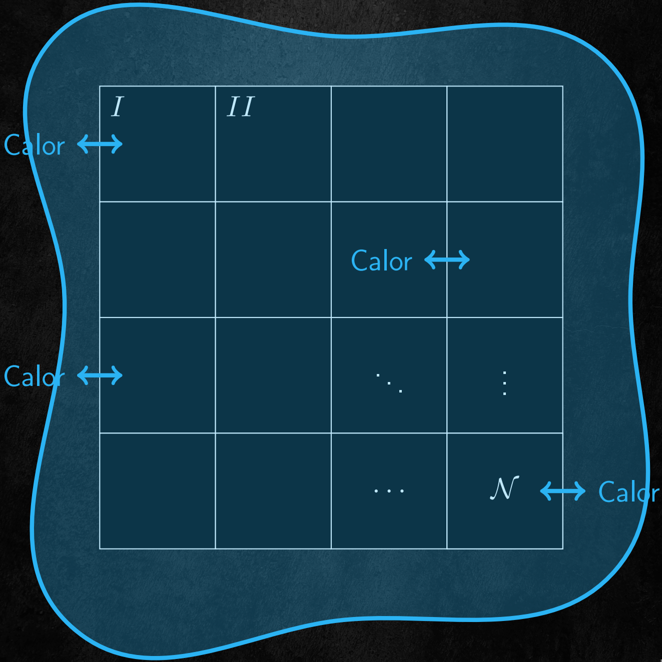
Sistemas Aislados

Ensamble de Gibbs

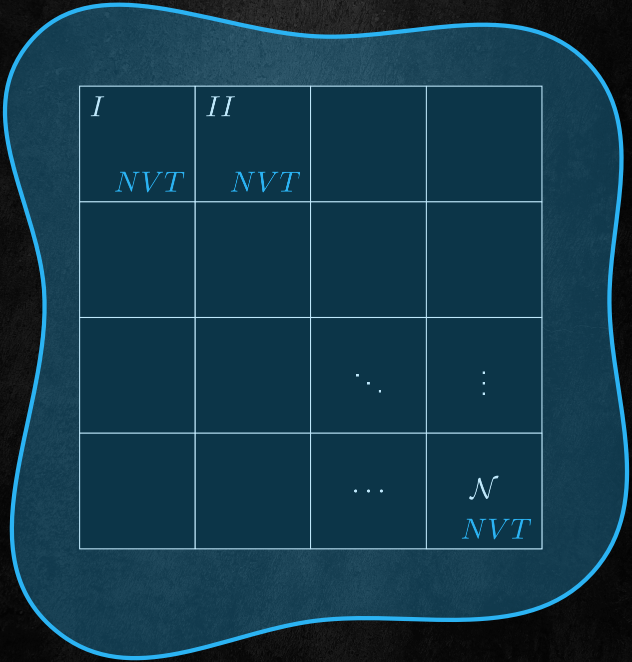
I NVE	II NVE		
		$\ddots$	$\vdots$
		$\cdots$	$\mathcal{N}$ NVE

Ensamble Microcanónico

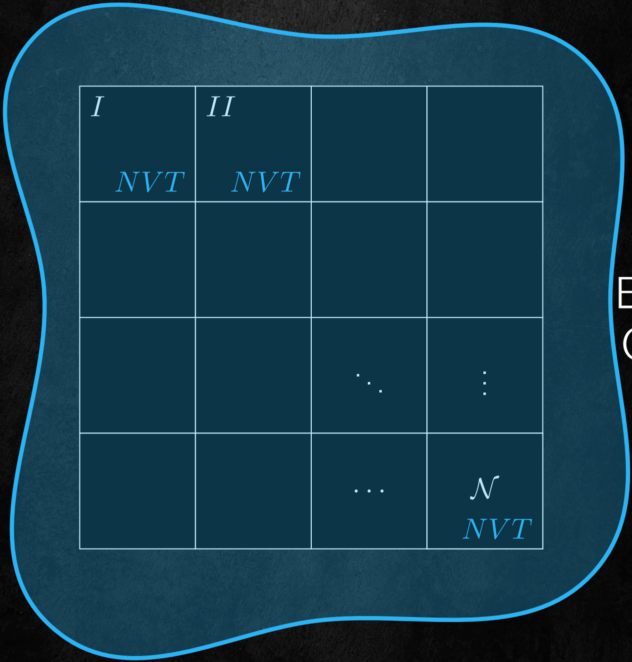
Reservorio a T



Reservorio a T



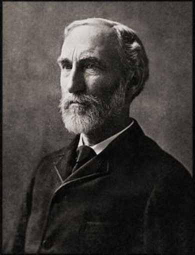
Reservorio a T



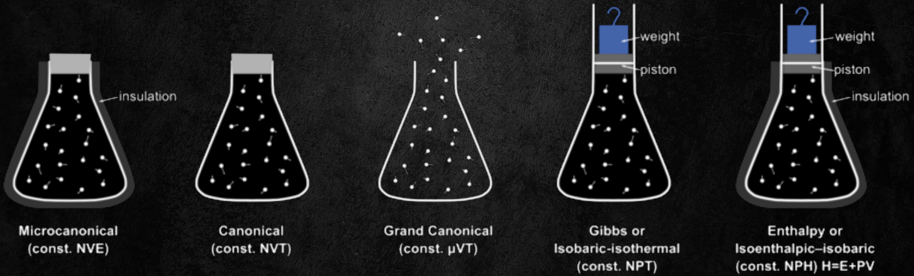
Ensamble Canónico

Ensamble Estadístico (1879)

Conjunto hipotético de sistemas termodinámicos de características similares que nos permiten realizar un análisis estadístico de dicho conjunto.



domínio público



Nzjacobmartin, CC BY-SA 4.0.

Mecánica Estadística

Postulado 1

El promedio temporal de una propiedad mecánica (cómo N, V, P, E, ...) es igual al promedio de ensamble de $\mathcal{N} \to \infty$ réplicas con el mismo estado y entorno termodinámico.

Estado Termodinámico $\to (N, V, T)$

Estado Microscópico $\to \mathbf{q} \in \mathbb{R}^{3N}$

$$\langle A \rangle = \lim_{\mathcal{N}\to\infty} \sum_{i=0}^{\mathcal{N}} P(\mathbf{q}_i) A(\mathbf{q}_i) \qquad \langle A \rangle = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) \, \mathrm{d}\mathbf{q}$$

Mecánica Estadística

Postulado 1

El promedio temporal de una propiedad mecánica (cómo N, V, P, E, ...) es igual al promedio de ensamble de $\mathcal{N} \to \infty$ réplicas con el mismo estado y entorno termodinámico.

Estado Termodinámico $\to (N, V, T)$

Estado Microscópico $\to \mathbf{q} \in \mathbb{R}^{3N}$

$$\langle A \rangle = \lim_{\mathcal{N}\to\infty} \sum_{i=0}^{\mathcal{N}} P(\mathbf{q}_i) A(\mathbf{q}_i) \qquad \langle A \rangle = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) \, \mathrm{d}\mathbf{q}$$

¿Cuál es la probabilidad de observar un sistema del ensamble?

Mecánica Estadística

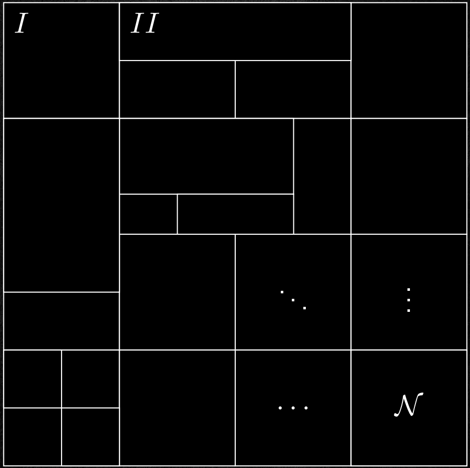
Postulado 1

El promedio temporal de una propiedad mecánica (cómo N, V, P, E, ...) es igual al promedio de ensamble de $\mathcal{N} \to \infty$ réplicas con el mismo estado y entorno termodinámico.

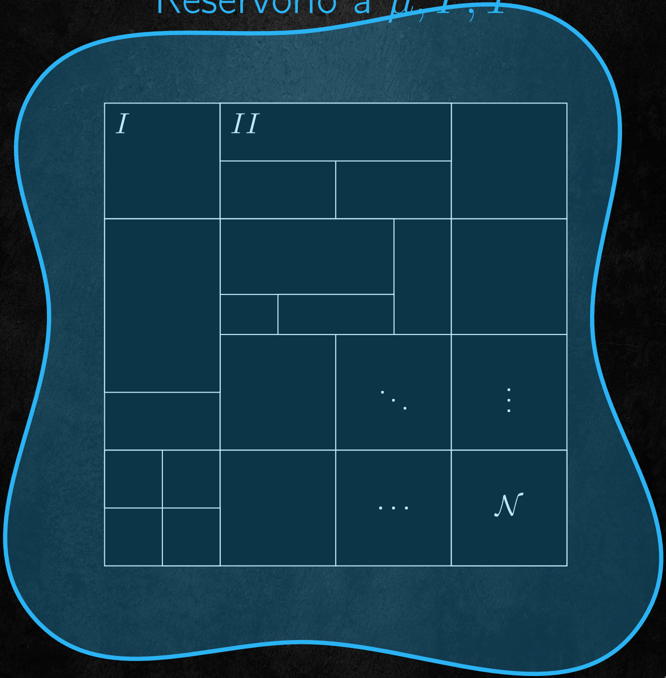
Postulado 2

Los sistemas de un ensamble $\mathcal{N} \to \infty$ representativo de un sistema aislado (i.e. NVE) tienen distribución uniforme.

$$P(\mathbf{q}_i) = \frac{1}{\mathcal{N}} \qquad \rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega}$$

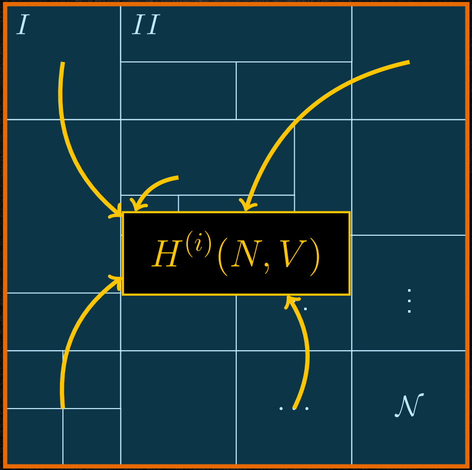

I
II
$\ddots$
$\vdots$
$\cdots$
$\mathcal{N}$

Reservorio a μ, P, T



En un instante...

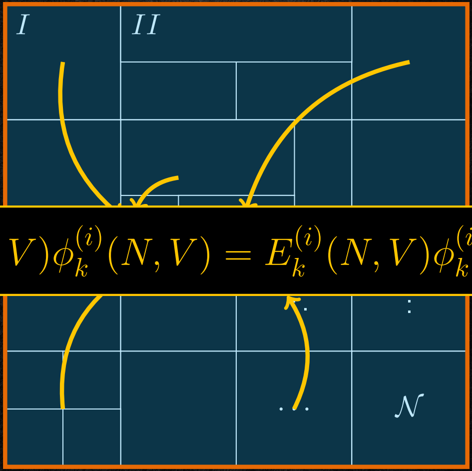
Cada sistema
tiene asociado
un Hamiltoniano



Sistema con N_T, V_T, E_T

En un instante...

Autoestados asociados a cada sistema

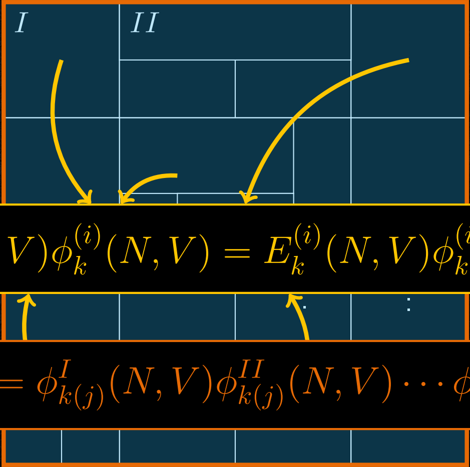


$$H^{(i)}(N,V)\phi_k^{(i)}(N,V) = E_k^{(i)}(N,V)\phi_k^{(i)}(N,V)$$

Sistema con N_T, V_T, E_T

En un instante...

Autoestados asociados a cada sistema



$$H^{(i)}(N,V)\phi_k^{(i)}(N,V) = E_k^{(i)}(N,V)\phi_k^{(i)}(N,V)$$

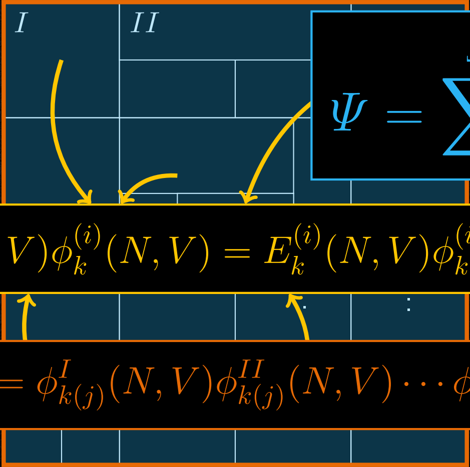
$$\psi_j(N,V) = \phi^{I}_{k(j)}(N,V)\phi^{II}_{k(j)}(N,V)\cdots\phi^{\mathcal{N}}_{k(j)}(N,V)$$

Autoestados asociados al sistema ensamble

Sistema con N_T, V_T, E_T

En un instante...

Autoestados asociados a cada sistema



$$\Psi = \sum^{\Omega} c_j \psi_j$$

$$H^{(i)}(N,V)\phi_k^{(i)}(N,V) = E_k^{(i)}(N,V)\phi_k^{(i)}(N,V)$$

$$\psi_j(N,V) = \phi^{I}_{k(j)}(N,V)\phi^{II}_{k(j)}(N,V)\cdots\phi^{N}_{k(j)}(N,V)$$

Autoestados asociados al sistema ensamble

Sistema con N_T, V_T, E_T

$n_k(N,V) \rightarrow$ Número de estados ϕ con k, N, V

$\mathbf{n} \quad \rightarrow$ Distribución de $n_k(N,V)$

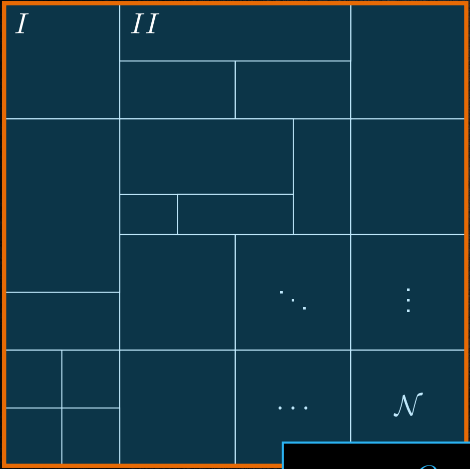
Ejemplo

$$\left\{ \begin{matrix} n_1(V_1,N_1) & n_1(V_2,N_2) & \dots \\ n_1(V_2,N_2) & n_2(V_2,N_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{matrix} \right\} \overset{\downarrow}{=} \left\{ \begin{matrix} 3 & 4 & \dots \\ 2 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{matrix} \right\}$$

¿Cuantos sistemas se pueden hacer con una cierta $\mathbf{n}$?

$$\Omega_{\mathbf{n}} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)!}$$

Sistema con N_T, V_T, E_T



$$\mathcal{N} = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)$$

$$N_T = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)N$$

$$V_T = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)V$$

$$E_T = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)E_k(N,V)$$

$$\Psi = \sum^{\Omega} c_j \psi_j$$

La probabilidiad de ver un $\{k, N, V\}$:

$$P_k(N,V) = \sum_j^{\Omega} |c_j|^2 \, \frac{n_k^{(j)}(N,V)}{\mathcal{N}}$$

pero por el postulado 2

$$P_k(N,V) = \sum_j^{\Omega} \frac{n_k^{(j)}(N,V)}{\Omega \mathcal{N}}$$

y teniendo en cuenta la degeneración de $\mathbf{n}$

$$P_k(N,V) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\Omega_{\mathbf{n}} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)}{\Omega \mathcal{N}}$$

Considerando una expansión de $\ln \Omega_{\mathbf{n}}$

Ver apunte Ezequiel Leiva

alrededor de un valor máximo $n_k^*(N,V)$

Se puede demostrar que $\Omega_{\mathbf{n}} \sim \Omega$, por lo que

$$P_k(N,V) \sim \frac{n_k^*(N,V)}{\mathcal{N}}$$

Entonces, maximicemos $\Omega_{\mathbf{n}} = \dfrac{\mathcal{N}!}{\prod\limits_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)!}$

o mejor, $\ln \Omega_{\mathbf{n}} = \ln(\mathcal{N}!) - \sum\limits_{k,N,V} \ln\left(n_k^{\mathbf{n}}(N,V)!\right)$

que permite usar la fórmula de Stirling

$$\ln \Omega_{\mathbf{n}} = \mathcal{N}\left[\ln(\mathcal{N}) - 1\right]$$

$$- \sum_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)\left[\ln\left(n_k^{\mathbf{n}}(N,V)\right) - 1\right]$$

Pero con restricciones $\rightarrow$ Multiplicadores de Lagrange

$$\mathcal{L}[n_k^{\mathbf{n}}(N,V)] = \mathcal{N}[\ln(\mathcal{N})-1] - \sum_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)[\ln(n_k^{\mathbf{n}}(N,V))-1]$$
$$-\alpha\left(\mathcal{N}-\sum_{k,N,V} n_k(N,V)\right) - \gamma\left(N_T - \sum_{k,N,V} n_k(N,V)N\right)$$
$$-\nu\left(V_T - \sum_{k,N,V} n_k(N,V)V\right) - \beta\left(E_T - \sum_{k,N,V} n_k(N,V)E_k(N,V)\right)$$

$$n_k^*(N,V) = e^{-\alpha} e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}$$

$$n_k^*(N,V) = \mathcal{N} \frac{e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\sum_{k,N,V} e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}}$$

Función de partición, $\mathcal{Z}$

$$\boxed{P_k(N,V) = \frac{e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\mathcal{Z}}}$$

Luego de considerar

$$\mathrm{d}\langle E\rangle = \sum_{k,N,V} E(k,N,V)\,\mathrm{d}P_k(N\,\mathrm{d}V)$$

y comparar con la termodinámica

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$$

puedo ver que

$$\boxed{P_k(N,V) = \frac{e^{-\beta\mu N} e^{-\beta PV} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\mathcal{Z}}}$$

MECÁNICA

Propiedad Mecánica | Promedio Temporal → Impracticable!! (10^{20} moleculas)

TERMODINÁMICA

Postulados +
Ensamble de Gibbs

Conjunto de sistemas con el mismo estado termodinámico en distintos estados mecánicos

MECÁNICA

Propiedad Mecánica

Promedio Temporal

→ Impracticable!! (10^{20} moleculas)

↓

Postulados + Ensamble de Gibbs

↓

TERMODINÁMICA

Promedio de Ensamble

$$\boxed{P_k(N,V) = \frac{e^{-\beta\mu N} e^{-\beta PV} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\mathcal{Z}}}$$