Modelação e Física Estatística

Sistemas em contacto Térmico e Método de Monte Carlo

António Luís Ferreira

April 26, 2021

Temas

Probabilidade de um estado

- Sistema troca energia com Reservatório de tamanho muito grande, com Volume e número de partículas constante
- Maximização da entropia total do sistema e reservatório

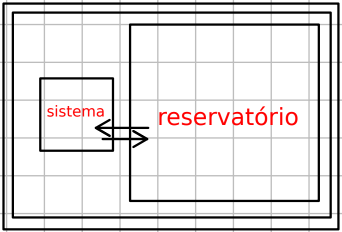
$$S_{tot}(E_0, E) = k_B \ln \Omega_{tot} = k_B \ln\left(\Omega(E)\Omega_R(E_0 - E)\right)$$

- $\frac{dS_{tot}}{dE} = 0$ (máximo) significa $\frac{d \ln \Omega(E)}{dE} - \frac{d \ln \Omega_R(E_R)}{dE_R} = 0$ com $E_R = E_0 - E$, ou seja $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_R}$
- O sistema e o reservatório têm a mesma temperatura no equilíbrio

Ensemble Microcanónico

Algoritmo do demon

sistema total isolado



Ensemble canónico

Algoritmo de Metropolis

a estudar mais à frente

o reservatório e o sistema só trocam energia

Probabilidade de um estado

- Probabilidade de um estado do sistema, $P(\mathscr{P})$, com energia $E_{\mathscr{P}} = E$
  - $\ln P(\mathscr{P}) = \ln \frac{\Omega_R(E_0 - E)}{\Omega_0}$ com $\Omega_0 = \sum_E \Omega(E)\Omega_R(E_0 - E)$
- Como $E_0 \gg E$ podemos fazer uma expansão e obter:
  - $\ln P(\mathscr{P}) \simeq -\ln \Omega_0 + \ln \Omega_R(E_0) - \frac{E}{k_B T_R}$ ou seja $P(\mathscr{P}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ com $Z \simeq \frac{\Omega_0}{\Omega_R(E_0)} = \sum_E \Omega(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \sum_s \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)$ onde a última soma é sobre estados.

Probabilidade de um estado

- Sistema de partículas discerníveis,
  - (densidade de)Probabilidade de um estado, $P(\mathscr{P}) = \frac{\exp(-\beta\mathscr{H}(\mathscr{P}))}{Z}$ com $\mathscr{P} \in \mathscr{D}$ ≡espaço de fases
  - Z é a função de partição, $Z = \int_{\mathscr{D}} \exp(-\beta\mathscr{H}(\mathscr{P}))d\mu$ com $d\mu = \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{N!h^{3N}}$. A divisão por N! é necessária para garantir que a entropia de 2 gases idênticos não varia quando se juntam os gases (Paradoxo de Gibbs). Indica que há problemas com a Física Clássica!
  - $\beta = \frac{1}{k_B T}$ é o inverso da temperatura do reservatório, $\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega^R}{\partial E_R}\right)_{N,V}$ ou $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$

Probabilidade de uma energia

- Sistemas I e II que trocam energia
  - Probabilidade do sistema I ter energia E,
    - $\ln P_I(E) = \ln \frac{\Omega_I(E)\Omega_{II}(E_0 - E)}{\Omega_0}$ com $\Omega_0 = \sum_E \Omega_I(E)\Omega_{II}(E_0 - E)$

  Expandindo em série de Taylor até segunda ordem, em torno a $\tilde{E} \equiv$energia mais provável

$$\ln P_I(E) \simeq \ln \frac{\Omega_I(\tilde{E})\Omega_I(E_0 - \tilde{E})}{\Omega_0} + \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right)\left(E - \tilde{E}\right) + \frac{1}{2!}\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right)\Bigg|_{E=\tilde{E}}\left(E - \tilde{E}\right)^2$$

$$\ln P_I(E) \simeq \ln \frac{\Omega_I(\tilde{E})\Omega_I(E_0 - \tilde{E})}{\Omega_0} - \frac{1}{2}\left(\frac{\frac{\partial T_I}{\partial E}}{T_I^2} + \frac{\frac{\partial T_{II}}{\partial E_{II}}}{T_{II}^2}\right)\Bigg|_{E=\tilde{E}}\left(E - \tilde{E}\right)^2 = \ln \frac{\Omega_I(\tilde{E})\Omega_I(E_0 - \tilde{E})}{\Omega_0} - \frac{1}{2T^2}\left(\frac{1}{C_V^I} + \frac{1}{C_V^{II}}\right)\left(E - \tilde{E}\right)^2$$

Probabilidade de uma energia

- Probabilidade do sistema I ter energia E,
  $P_I(\mathrm{E}) \simeq P_I(\tilde{\mathrm{E}}) \exp\left(-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2<(\triangle E)^2>}\right)$
  - com$< (\triangle E)^2 >= \frac{C_V^I C_V^{II}}{C_V^I + C_V^{II}} k_B T^2$, com C_V a capacidade térmica a volume constante, $C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_{N,V}$ ou $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{N,V} = -\frac{k_B}{T^2 C_V}$
  - Se sistema II é um reservatório
    - $< (\triangle E)^2 >= C_V k_B T^2$ e $\frac{\sqrt{<(\triangle E)^2>}}{<E>} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$

esta igualdade permite calcular a capacidade térmica em simulações

- Em contacto com um reservatório de energia,
  $P_I(E) = \frac{\Omega(E,V,N)}{Z} \exp(-\beta E)$

Relação com a Termodinâmica

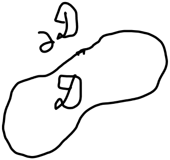
- Entropia, $S = -k_B \int P(\mathscr{P}) \log P(\mathscr{P})\, d\mu$, substituindo $P(\mathscr{P}) = \frac{\exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P}))}{Z}$ obtém-se $S = \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \log Z$
- Energia livre de Helmholtz, $F = -k_B T \log Z = \langle E \rangle - T\, S$
  $\log Z = -\beta \langle E \rangle + \frac{S}{k_B}$,
  $d \log Z = -d\left(\beta \langle E \rangle\right) + \frac{dS}{k_B} = -d\left(\beta \langle E \rangle\right) + \beta\, \delta Q$
- Primeira lei da Termodinâmica
  $\delta Q = d \langle E \rangle + P dV - \mu dN$ então
  $d \log Z = -\langle E \rangle d\beta + \beta P dV - \beta \mu dN$
- $d \log Z = \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} d\beta + \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial \log Z}{\partial N}\right)_{V,T} dN$
  com $\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}$ $\beta P = \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{N,T}$, e
  $\beta \mu = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial N}\right)_{V,T}$

Teorema do virial

- Calculo de $\left\langle x_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x_j} \right\rangle$ com x_i ou x_j uma qualquer coordenada q ou p
  - $\left\langle x_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int_{\mathscr{D}} x_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x_j} \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P})) d\mu$
  - $\int_{\mathscr{D}} x_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x_j} \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P})) dx_j d\mu'$ integração por partes
    $\int_{x_1}^{x_2} f\, g\, dx = g\, Pf|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} Pf\, \frac{dg}{dx}\, dx$

    $g = x_i$
    $f = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x_j}\, e^{-\beta \mathscr{H}}$

    - $\int_{\mathscr{D}} x_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x_j} \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P})) dx_j d\mu' =$
      $\int_{\mathscr{D}'} x_i \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P}))|_{\partial D} d\mu' + \frac{1}{\beta} \int_{\mathscr{D}} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P})) dx_j d\mu'$
    - $x_i \exp(-\beta H(\mathscr{P}))|_{\partial D} = 0$ e
      $\frac{1}{\beta} \int_{\mathscr{D}} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P})) dx_j d\mu' = \delta_{i,j} Z/\beta$



$\partial \mathscr{D} \equiv$ fronteira do dominio de integração

$\mathscr{H}(\mathscr{P})|_{\partial \mathscr{D}} = \infty$

Teorema do virial

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = p_i/m$$

- $\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{i,j} k_B T$
- Como $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$ e $\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$ temos

$$\sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} p_i \right\rangle = 3Nk_B T$$

$$x_i = x_j = p_i$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle \dot{q}_i p_i \rangle = 2E_C = 3Nk_B T$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle \dot{p}_i q_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} q_i \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} \vec{r}_k . \vec{F}_k = -3Nk_B T$$

- ou seja $\sum_{i=1}^{3N} \langle \dot{q}_i p_i + q_i \dot{p}_i \rangle = 0$ e $\boxed{2E_C = -\sum_{k=1}^{N} \vec{r}_k . \vec{F}_k}$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = F_i \qquad x_i = q_i = x_j$$