Caso de partículas discerniveis

ver Exercicio 32 c)

- Temos $w\left(x \to x'\right) = Q(x'|x)p_A$

  $p_A = \min\left(1, \frac{Q(x|x')\,p_{st}(x')}{Q(x'|x)p_{st}(x)}\right)$

  $Q(n_{\vec{k}} - 1, n_{\vec{k}_v} + 1 | n_{\vec{k}}, n_{\vec{k}_v}) = \frac{n_{\vec{k}}}{N\, nv(\vec{k})}$ e

  $Q(n_{\vec{k}}, n_{\vec{k}_v} | n_{\vec{k}} - 1, n_{\vec{k}_v} + 1) = \frac{n_{\vec{k}_v} + 1}{N\, nv(\vec{k}_v)}$

- $P_{st} = \frac{\exp\left(-\beta \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}}\right)}{Z} \frac{N!}{\prod_{\vec{k}} n_{\vec{k}}!}$

  $\frac{P_{st}(n_{\vec{k}}-1, n_{\vec{k}_v}+1)}{P_{st}(n_{\vec{k}}, n_{\vec{k}_v})} =$

  $\frac{n_{\vec{k}}!\, n_{\vec{k}_v}!}{\exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}} + \varepsilon_{\vec{k}_v} n_{\vec{k}_v}\right)\right)} \frac{\exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}}(n_{\vec{k}}-1) + \varepsilon_{\vec{k}_v}(n_{\vec{k}_v}+1)\right)\right)}{(n_{\vec{k}}-1)!\,(n_{\vec{k}_v}+1)!} =$

  $\frac{n_{\vec{k}}}{(n_{\vec{k}_v}+1)} \exp(-\beta\, dE),$

- Então $, p_A = \min\left(1, \frac{nv(\vec{k})}{nv(\vec{k}_v)} \exp(-\beta\, dE)\right)$

Médias

- médias: $\langle f(x)\rangle \simeq \overline{f(x_t)} = \frac{1}{M}\sum_{t=1}^{M} f(x_t)$, onde M é o número de estados considerado na média temporal. Note-se que $\left\langle \overline{f(x_t)} \right\rangle = \langle f(x)\rangle$ em regime estacionário.

M=número de medidas

- Erro, σ_M pode obter-se de:
  - $\sigma_M^2 = \left\langle \overline{f(x_t)}^2 \right\rangle - \left\langle \overline{f(x_t)} \right\rangle^2 =$ $\frac{1}{M^2}\left\langle \sum_{t'=1}^{M}\sum_{t=1}^{M} f(x_t)f(x_{t'}) \right\rangle - \left\langle \overline{f(x_t)} \right\rangle^2$
  - $\sigma_M^2 = \frac{1}{M^2}\sum_{t',t=1}^{M}\left[\langle f(x_{t'})f(x_t)\rangle - \langle f(x)\rangle^2\right]$

se não há correlação

  - $\sigma_M^2 = \frac{\langle f^2(x)\rangle - \langle f(x)\rangle^2}{M} + \frac{1}{M^2}\sum_{t'\neq t,t=1}^{M}\left[\langle f(x_{t'})\rangle\langle f(x_t)\rangle - \langle f(x)\rangle^2\right]$, assumindo que os estados gerados não estão correlacionados entre si
  - $\sigma_M^2 = \frac{\langle f^2(x)\rangle - \langle f(x)\rangle^2}{M} \xrightarrow[M\to\infty]{} 0$

Correlações temporais

- os estados gerados, x_t, estão correlacionados temporalmente:
  - Função de correlação normalizada de $f(x_t)$:
    $C(t_0,\tau) = \frac{\left\langle f(x_{t_0+\tau})f(x_{t_0})\right\rangle - \left\langle f(x_{t_0+\tau})\right\rangle\left\langle f(x_{t_0})\right\rangle}{\left\langle f^2(x_{t_0})\right\rangle - \left\langle f(x_{t_0})\right\rangle^2}$.
  - em regime estacionário $C(t_0,\tau)$ não depende de t_0 , $C(\tau)$ e, normalmente, diminui rapidamente com τ.
  - podemos usar o estimador
    $\langle f(x_\tau)f(x_0)\rangle \simeq \overline{f(x_\tau)f(x_0)} = \frac{1}{M-\tau}\sum_{t=1}^{M-\tau} f(x_t)f(x_{t+\tau})$
  - Calculamos agora $\frac{1}{M^2}\sum_{t'\neq t,t=1}^{M}\left[\langle f(x_{t'})f(x_t)\rangle - \langle f(x)\rangle^2\right] =$
    $\frac{2\left(\left\langle f^2(x)\right\rangle - \langle f(x)\rangle^2\right)}{M^2}\sum_{t=1}^{M}\sum_{t'=t+1}^{M} C(t'-t)$

Correlações temporais

- $\sum_{t=1}^{M}\sum_{t'=t+1}^{M} C(t'-t) = \sum_{\tau=1}^{M}(M-\tau)C(\tau)$, tendo em conta que o número valores que ocorrem na soma para um mesmo $\tau = t' - t$ é $M-\tau$
- $\sum_{\tau=1}^{M}(1-\frac{\tau}{M})C(\tau) \simeq \sum_{\tau=1}^{M} C(\tau) = \tau_{int}$ é o tempo de correlação integrado.
- Como em geral:
$\sigma_M^2 = \frac{\langle f^2(x)\rangle - \langle f(x)\rangle^2}{M} + \frac{1}{M^2}\sum_{t'\neq t,t=1}^{M}\left[\langle f(x_{t'})f(x_t)\rangle - \langle f(x)\rangle^2\right]$
temos $\sigma_M^2 = \frac{\langle f^2(x)\rangle - \langle f(x)\rangle^2}{M}(2\tau_{int}+1)$. A correlação entre as variáveis faz aumentar o erro por um fator $(2\tau_{int}+1) > 1$

Modelação e Física Estatística

Ensemble Grande Canónico e gases ideais quânticos

António Luís Ferreira

May 4, 2021

Temas

Termodinâmica

- Primeira e Segunda Lei $\begin{cases} dE = \delta W + \delta Q \\ TdS \geqq \delta Q \end{cases}$.
- Processos Reversíveis (lentos ou quasi estáticos) $TdS = \delta Q$ e $\delta W = -PdV + \mu dN$
- $dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$

  Como $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} dN$ temos

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \end{cases}$$

Probabilidade de um estado

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

$$S_{tot}(E_0, E, N, N_0) = k_B \ln \Omega_{tot} = k_B \ln\left(\Omega(E,N)\Omega_R(E_0 - E, N_0 - N)\right)$$

$$\begin{cases} \frac{dS_{tot}}{dE} = 0 \\ \frac{dS_{tot}}{dN} = 0 \end{cases} \text{temos} \begin{cases} \frac{d\ln\Omega(E,N)}{dE} - \frac{d\ln\Omega_R(E_R,N_R)}{dE_R} = 0 \\ \frac{d\ln\Omega(E,N)}{dN} - \frac{d\ln\Omega_R(E_R,N_R)}{dN_R} = 0 \end{cases} \text{com}$$

$$\begin{cases} E_R = E_0 - E \\ N_R = N_0 - E \end{cases} \text{ou seja } \frac{1}{T} = \frac{1}{T_R} \text{ e } \frac{\mu}{T} = \frac{\mu_R}{T_R}$$

O sistema e o reservatório têm a mesma temperatura, e o mesmo potencial químico, no equilíbrio (quando a entropia total é máxima).

Probabilidade de um estado

- Probabilidade de um estado do sistema, $P_{GC}(\mathscr{P})$, com energia $E_{\mathscr{P}} = E$
  $\ln P_{GC}(\mathscr{P}) = \ln \frac{\Omega_R(E_0 - E, N_0\text{-N})}{\Omega_0}$ com
  $\Omega_0 = \sum_{E,N} \Omega(E,N)\Omega_R(E_0 - E, N_0 - \text{N})$
- Com $E_0 \gg E$ e $N_0 \gg N$ podemos fazer uma expansão e obter:
  $\ln P_{GC}(\mathscr{P}) \simeq -\ln \Omega_0 + \ln \Omega_R(E_0, N_0) - \frac{E}{k_B T_R} + \frac{\mu_R}{k_B T_R} N$ ou seja
  $P_{GC}(\mathscr{P}) = \frac{1}{Z_{GC}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} N\right)$ com
  $Z_{GC} \simeq \frac{\Omega_0}{\Omega_R(E_0, N_0)} = \sum_{E,N} \Omega(E,N) \exp\left(-\frac{E}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} N\right)$

Função de partição grande

$Z(N,V,T) = \sum_r \exp(-\beta E_r)$ = Função de partição no ensemble canónico

r = estado com N partículas

- $Z_{GC}(\mu, V, T) = \sum_s \exp(-\beta(E_s - \mu N_s))$ onde se soma sobre estados. Z_{GC} chama-se função de partição grande.
- $Z_{GC}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_r \exp(-\beta E_r) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N, V, T)$ onde $Z(N, V, T)$ é a função de partição e
- $z = \exp(\beta\mu)$ é a fugacidade.

$$P(s) = \frac{e^{-\beta(E_s - \mu N_s)}}{Z_{GC}},$$

s = estado do sistema com N_s partículas

$$\langle N \rangle = \sum_s N_s P(s) = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z_{GC}\right)_T$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_s N_s^2 P(s) = \langle N \rangle^2 + \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_T$$

Sistema clássico de partículas

- Estado $\mathscr{P} = (\vec{r}_1, \vec{p}_1, \cdots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$
- (densidade de)Probabilidade de um estado, $P_{GC}(\mathscr{P}) = \frac{\exp(-\beta(\mathscr{H}(\mathscr{P})-\mu N)}{Z_{GC}}$
- $Z'_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int_{\mathscr{D}} \exp(-\beta \mathscr{H}(\mathscr{P})) d\mu$ com $d\mu = \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}} = \frac{d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_N}{h^{3N}}$.
  com $\mathscr{H}(\mathscr{P}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$

Para eliminar paradoxo de Gibbs

$$P_{GC}(\mathscr{P}) = \frac{e^{-\beta(\mathscr{H}(\mathscr{P})-\mu N)}}{N!\, Z'_{GC}}$$

$z = e^{\beta\mu}$ = fugacidade

Gases ideais quânticos

- Partículas indiscerníveis, sem interação, numa caixa
- partículas ocupam estados $\vec{k}$ com $k_x = \frac{\pi}{L} n_x$, $k_y = \frac{\pi}{L} n_y$, $k_z = \frac{\pi}{L} n_z$ com $n_x = 1, \cdots, \infty$, $n_y = 1, \cdots, \infty$ e $n_z = 1, \cdots, \infty$ (condições fronteira rígidas) com energias, $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- Estado do sistema $r = (n_{1,1,1}, n_{1,1,2}, n_{1,2,1}, n_{2,1,1}, \cdots)$ onde $n_{n_x,n_y,n_z} = n_{\vec{k}}$ representa o número de partículas com vetor de onda $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$
- Energia do sistema, $E = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$. Número de partículas, $N = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$.
- $Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{n_{\vec{k}}\}} \exp\left(-\beta \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}}\right) = \sum_{\{n_{\vec{k}}\}} \exp\left(-\beta \sum_{\vec{k}} \left(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu\right) n_{\vec{k}}\right)$

Número médio de partículas num estado

- Um estado pode ser visto como um sistema em contacto com um reservatório de energia e partículas
- Fermiões
  - Cada estado só pode ter 0 ou 1 partícula (Exclusão de Pauli)
    $Z_{GC}^{(\vec{k})} = 1 + \exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu\right)\right)$,
    $\left\langle n_{\vec{k}} \right\rangle = \frac{0\times 1 + 1\times\exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu\right)\right)}{Z_{GC}^{(\vec{k})}} = \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu\right)\right)+1}$
- Bosões
  - Cada estado pode ter qualquer número de partículas
    $Z_{GC}^{(\vec{k})} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu\right)n\right) = \frac{1}{1-\exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu\right)\right)}$
    $\left\langle n_{\vec{k}} \right\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\times\exp\left(-\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu\right)n\right)}{Z_{GC}^{(\vec{k})}} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_{GC}^{(\vec{k})} = \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu\right)\right)-1}$

Soma de um numero infinito de termos de uma progressão geométrica

$$S_\infty = \sum_{n=0}^{\infty} r^n =$$

Com $r < 1$

$$= 1 + r + r^2 + r^3 + \dots + \dots$$

$$S_\infty = \frac{1}{1-r}$$

Demonstração:

$$r S_\infty = r + r^2 + r^3 + \dots + \dots$$

$$S_\infty - r S_\infty = 1 + r + r^2 + \dots + \dots - r - r^2 - \dots - \dots$$

$$= 1$$

Então:

$$S_\infty (1-r) = 1$$