

Distribuição de velocidades de Maxwell

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(r_1, \dots, r_{3N})$$

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_C \mathcal{Z}_V$$

coordenadas espaciais do

- $P(\{p_i\}) = \int_{\mathcal{D}} P(\mathcal{P}) \frac{dr_1 \dots dr_{3N}}{h^{3N} N!}$ com $\mathcal{D} \equiv$ espaço de fases

- $P(\{p_i\}) dp_1 \dots dp_{3N} = \frac{1}{Z_C} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) \frac{dp_1 \dots dp_{3N}}{h^{3N}}$

- $Z_C = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) \frac{dp_1 \dots dp_{3N}}{h^{3N}} = \lambda_T^{-3N}$ com

$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ é o comprimento de onda térmico de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v} \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2\pi \epsilon_0 T}{m}}$$

- $P(p) dp = \lambda_T \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) \frac{dp}{h}$, para uma coordenada p

- $P(v_x) dv_x = P(p_x) dp_x = \frac{m \lambda_T}{h} \exp\left(-\beta \frac{m}{2} v_x^2\right) dv_x$

$$p_x = m v_x$$

Modelos de Spins

- Spin Ising, $s_i = \pm 1, i = 1, \dots, N$. A variável s_i toma valores em $\mathcal{X} = \{-1, 1\}$. Espaço de fases $\mathcal{D} \equiv \mathcal{X}^N$.
- Spins independentes.
 - $\mathcal{H}(\{s_i\}) = -H \sum_{i=1}^N s_i$.
- Modelo Ising Ferromagnético
 - rede cúbica, $\mathcal{L} \equiv \{1, 2, \dots, L\}^d$, dimensão, d
 - $\mathcal{X}_N \equiv \{-1, 1\}^{\mathcal{L}}$
 - $\mathcal{H}(\{s_i\}) = -\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i$. Soma sobre pares de vizinhos, $\sum_{\langle i,j \rangle} \dots$
 - campo local, $h_i = \sum_{\langle i,j \rangle} s_j$

Modelos de Spins

- Vidros de spin - Modelo de Edwards-Anderson
 - rede cúbica, $\mathcal{L} \equiv \{1, 2, \dots, L\}^d$, dimensão, d
 - $\mathcal{X}_N \equiv \{-1, 1\}^{\mathcal{L}}$
 - $\mathcal{H}(\{s_i\}) = -\sum_{(i,j)} J_{i,j} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i$.
 - $P(J_{i,j}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{J_{i,j}^2}{2}\right); P(J_{i,j}) = \frac{1}{2} \delta_{J_{i,j}, -1} + \frac{1}{2} \delta_{J_{i,j}, 1}$
 - $J_{i,j} > 0$ acoplamento ferromagnético, $J_{i,j} < 0$ acoplamento anti-ferromagnético
 - Estados fundamentais
 - Frustração. Não é possível minimizar simultaneamente a energia de todas as *ligações*.

Problemas de Otimização

Problema da Satisfatibilidade

- N variáveis Booleanas, $x_i = 0, 1$ com $i \in \{1, \dots, N\}$
- Cláusula = expressão com operação lógica “ou” \vee que envolve duas ou mais variáveis x_i ou a sua negação \bar{x}_i ; Ex: $(x_1 \vee \bar{x}_2 \vee x_5)$
- Uma cláusula não é satisfeita (Falsa) apenas para um valor do conjunto das variáveis de que depende
- O problema geral envolve M cláusulas, C_a com $a \in \{1, \dots, M\}$ em que cada cláusula envolve K_a variáveis
- Pretende-se saber se existe uma atribuição $x_i = 0, 1$ com $i \in \{1, \dots, N\}$ que satisfaz simultaneamente todas as cláusulas.

cadeias de Markov

- $\{X_t\}$ $t \in \mathbb{N}$ em que cada X_t toma valores em \mathcal{X}
- $p_{t+1}(x) = \sum_{y \in \mathcal{X}} p_t(y) w(y \rightarrow x)$ com $\sum_{y \in \mathcal{X}} w(x \rightarrow y) = 1$
- $p_{t+1}(x) - p_t(x) = \sum_{y \in \mathcal{X}} [p_t(y) w(y \rightarrow x) - p_t(x) w(x \rightarrow y)]$
- $\lim_{t \rightarrow \infty} p_{t+1}(x) - p_t(x) = 0$ ou seja $\lim_{t \rightarrow \infty} p_t(x) = p_{st}(x)$
(distribuição de probabilidade em regime estacionário).
- Condição de Equilíbrio detalhado:
 $p_{st}(y) w(y \rightarrow x) = p_{st}(x) w(x \rightarrow y) \quad \forall x \text{ e } \forall y$

Algoritmo de Metropolis

- Objetivo é visitar estados, no regime estacionário, com probabilidade $p(\{q_i\}) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\{q_i\}))}{Z}$.
- Metropolis e colaboradores sugeriram:
 - em cada passo escolhe-se aleatoriamente uma coordenada, i
 - perturba-se q_i aleatoriamente $q'_i = q_i + \delta q_i$ com $\delta q_i = \frac{\Delta q}{2}(2U - 1)$ com U uniforme em $]0, 1[$.
 - Com $\Delta \mathcal{H} = \mathcal{H}(\{q'_i\}) - \mathcal{H}(\{q_i\})$ a perturbação é aceite com probabilidade $p_A = \min(1, \exp(-\beta \Delta \mathcal{H}))$.
 - Se a perturbação não for aceite o sistema permanece no mesmo estado no passo seguinte.

Algoritmo de Metropolis

- O algoritmo é uma cadeia de Markov com probabilidade de transição:
- $w(\{q_i\} \rightarrow \{q'_i\}) = \frac{1}{N\Delta q} \min(1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{H}))$ se $q'_i = q_i$ para $i \neq k$ e $q'_k \in \left[q_k - \frac{\Delta q}{2}, q_k + \frac{\Delta q}{2}\right]$
- se $\Delta\mathcal{H} \geq 0$ a condição de equilíbrio detalhado reduz-se a $p(\{q_i\})\exp(-\beta\Delta\mathcal{H}) = p(\{q'_i\})$
- se $\Delta\mathcal{H} \leq 0$ a condição de equilíbrio detalhado reduz-se a $p(\{q_i\}) = p(\{q'_i\})\exp(\beta\Delta\mathcal{H})$
- Então $p(\{q_i\}) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}(\{q_i\}))}{Z}$ como pretendido.

Se $\Delta H > 0$

$$w(q_i \rightarrow q'_i) = \frac{1}{N \Delta q} e^{-\beta \Delta H}$$

$$P_{st}(q_i) w(q_i \rightarrow q'_i) = \frac{1}{N \Delta q} e^{-\beta \Delta H} P_{st}(q'_i)$$

$$w(q'_i \rightarrow q_i) \sim \frac{1}{N \Delta q}$$

$$P_{st}(q'_i) w(q'_i \rightarrow q_i) = P_{st}(q'_i) \frac{1}{N \Delta q}$$

Detailed Balance

$$\frac{1}{N \Delta q} e^{-\beta \Delta H} P_{st}(q_i) = P_{st}(q'_i) \frac{1}{N \Delta q}$$

$$\frac{p_{st}(q_i)}{p_{st}(q'_i)} = e^{+\beta \Delta \mathcal{L}} = e^{+\beta (\mathcal{L}(q'_i) - \mathcal{L}(q_i))}$$

$$= \frac{e^{-\beta \mathcal{L}(q_i)}}{e^{-\beta \mathcal{L}(q'_i)}}$$

Algoritmo de Metropolis genérico

- Se pretendermos construir uma cadeia de Markov que tem como distribuição estacionária, a densidade de probabilidade, $p_{st}(x)$, então podemos usar o algoritmo:
 - perturbamos o estado x , propondo x' com probabilidade $Q(x'|x)$. A perturbação deve ser pequena de modo a que a probabilidade média de aceitar o novo estado seja próxima de 0.5.
 - aceitamos o novo estado com probabilidade,
$$p_A = \min \left(1, \frac{Q(x|x') p_{st}(x')}{Q(x'|x) p_{st}(x)} \right)$$

Algoritmo de Metropolis genérico

- se o novo estado for recusado o novo estado é igual ao anterior, caso contrário o estado é atualizado para x' .
- repetimos o procedimento um número de passos suficiente para que o sistema perca memória do estado inicial.
- A probabilidade de transição vem dada por

$$w(x \rightarrow x') = Q(x'|x) \min\left(1, \frac{Q(x|x') p_{st}(x')}{Q(x'|x) p_{st}(x)}\right)$$
- O equilíbrio detalhado é obedecido:
 - se $\frac{Q(x|x') p_{st}(x')}{Q(x'|x) p_{st}(x)} < 1$ então

$$p_{st}(x) w(x \rightarrow x') = Q(x|x') p_{st}(x') = w(x' \rightarrow x) p_{st}(x')$$
 - se $\frac{Q(x|x') p_{st}(x')}{Q(x'|x) p_{st}(x)} > 1$ então $p_{st}(x) w(x \rightarrow x') = p_{st}(x) Q(x'|x) =$

$$Q(x|x') \frac{Q(x'|x) p_{st}(x)}{Q(x|x') p_{st}(x')} p_{st}(x') = w(x' \rightarrow x) p_{st}(x')$$
- os estados gerados em regime estacionário têm a densidade de probabilidade pretendida.

Se $\frac{Q(x|x') P_{st}(x')}{Q(x'|x) P_{st}(x)} < 1$

$$\begin{aligned}
 W(x \rightarrow x') &= \cancel{Q(x'|x)} \frac{Q(x|x') P_{st}(x')}{\cancel{Q(x'|x) P_{st}(x)}} \\
 &= \frac{Q(x|x') P_{st}(x')}{P_{st}(x)}
 \end{aligned}$$

e

$$W(x' \rightarrow x) = Q(x|x')$$

Então

$$W(x \rightarrow x') P_{st}(x) = W(x' \rightarrow x) P_{st}(x')$$

Se $\frac{Q(x|x') P_{st}(x')}{Q(x'|x) P_{st}(x)} > 1$

$$W(x \rightarrow x') = Q(x|x')$$

e

$$\begin{aligned} W(x' \rightarrow x) &= \cancel{Q(x|x')} \frac{Q(x'|x) P_{st}(x)}{\cancel{Q(x|x')} P_{st}(x')} \\ &= \frac{Q(x'|x) P_{st}(x)}{P_{st}(x')} \end{aligned}$$

Então

$$W(x \rightarrow x') P_{st}(x) = W(x' \rightarrow x) P_{st}(x')$$

32. Gás de Bosões

Diagrama de um gás de bosões em um retângulo de tamanho $n_x \times n_y$. As partículas são representadas por pontos no reticulado. A energia é dada por:

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y)$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2}$$

Diagrama de um gás de bosões em um retângulo de tamanho $n_x \times n_y$. As partículas são representadas por pontos no reticulado. A energia é dada por:

$$E_k = E_0 / \lambda_E = (n_x^2 + n_y^2)$$

$$i = n_x + n_{max} (n_y - 1)$$

Ex: $n_x = 1$ $n_y = 3 \Rightarrow i = 1 + n_{max} (3 - 1)$

passamos de (n_x, n_y) para $i = 2 n_{max} + 1$

passar de i para (n_x, n_y)

$$n_x = \text{mod}(i-1, n_{max}) + 1$$

$$n_y = \text{floor} \left(\frac{i-1}{n_{max}} \right) + 1$$

$$\text{mod}(y, x) = y - \text{floor}(y/x) \times x$$

Ex: $i = n_{max} \begin{cases} n_x = n_{max} - 1 + 1 = n_{max} \\ n_y = 1 \end{cases}$

Partículas indistinguíveis.

$$P(\{n_k\}) = \frac{\exp(-\beta E)}{Z}, \quad E = \sum_k n_k E_k$$

$$\langle \Delta E^2 \rangle = C_V k T^2 \quad C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}$$

Exemplo: $n_{max} = 4$

		listav	nv
1	1	2, 5, 0, 0	2
2	2	3, 6, 1, 0	3
3	3	4, 7, 2, 0	3
4	4	8, 3, 0, 0	2
5	5	6, 9, 1, 0	3
6	6	7, 10, 5, 2	4

•
•
•

número médio de partículas num estado k

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - 1}$$

μ = Potencial químico

Partículas distinguíveis.

$$P(\{n_k\}) = \frac{\exp(-\beta E)}{Z} \quad \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k! \dots}$$

Algoritmo 1

- ① Começar com um estado arbitrário do sistema com N partículas. Por exemplo todas as partículas no estado fundamental.
- ② Manter uma lista de estados ocupados ~~\vec{k}~~ ocupados por partículas
- ③ Atualizar o estado do sistema repetidamente deixando equilibrar
 - escolher ao acaso um estado \vec{k} da lista de ocupados e escolher ao acaso um estado vizinho \vec{k}_v
 - calcular a variação de energia, dE correspondente a mover um partícula para o novo estado

continuação

- aceitar a mudança de estado de uma partícula de \vec{k} para \vec{k}_v com probabilidade $p_A = \min \left(1, \frac{nv(\vec{k})n_O}{nv(\vec{k}_v)n_{Of}} \exp(-\beta dE) \right)$ onde $nv(\vec{k})$ é o número de estados \vec{k} vizinhos do estado \vec{k} , n_O é o numero de estados ocupados antes de mover a partícula e n_{Of} depois .

demonstração validade do algoritmo

- Temos $w(x \rightarrow x') = Q(x'|x)p_A$, $p_A = \min\left(1, \frac{Q(x|x')p_{st}(x')}{Q(x'|x)p_{st}(x)}\right)$
 $Q(n_{\vec{k}} - 1, n_{\vec{k}_v} + 1 | n_{\vec{k}}, n_{\vec{k}_v}) = \frac{1}{n_O nv(\vec{k})}$ e
 $Q(n_{\vec{k}}, n_{\vec{k}_v} | n_{\vec{k}} - 1, n_{\vec{k}_v} + 1) = \frac{1}{n_{Of} nv(\vec{k}_v)}$
 $P_{st} = \frac{\exp(-\beta \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}})}{Z}$
 $\frac{P_{st}(n_{\vec{k}} - 1, n_{\vec{k}_v} + 1)}{P_{st}(n_{\vec{k}}, n_{\vec{k}_v})} = \frac{\exp(-\beta (\epsilon_{\vec{k}}(n_{\vec{k}} - 1) + \epsilon_{\vec{k}_v}(n_{\vec{k}_v} + 1)))}{\exp(-\beta (\epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}_v} n_{\vec{k}_v}))} = \exp(-\beta dE),$
- Então, $p_A = \min\left(1, \frac{nv(\vec{k})n_O}{nv(\vec{k}_v)n_{Of}} \exp(-\beta dE)\right)$

Algoritmo 2

- ① Começar com um estado arbitrário do sistema com N partículas. Por exemplo todas as partículas no estado fundamental.
- ② Manter uma lista do estado ocupado por cada uma das N partículas e do número de partículas no estado \vec{k} , $n_{\vec{k}}$.
- ③ Atualizar o estado do sistema repetidamente deixando equilibrar
 - escolher ao acaso uma partícula e mover a partícula do estado \vec{k} para acaso um estado vizinho \vec{k}_v
 - calcular a variação de energia, dE correspondente a mover um partícula para o novo estado
 - aceitar a mudança de estado da partícula de \vec{k} para \vec{k}_v com

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

demonstração validade do algoritmo

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

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

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

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

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