

Modelação e Física Estatística

Descrição micro e macro de um sistema físico

António Luís Ferreira

April 13, 2021

Temas

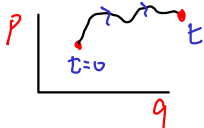
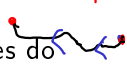
- 1 Espaço de fases
- 2 Dinâmica Hamiltoniana
- 3 Ensemble Microcanónico
- 4 Dinâmica Molecular
- 5 Sistema de Lennard-Jones
- 6 Teorema do Virial
- 7 Dinâmicas Estocásticas

Partículas clássicas numa caixa

- Hamiltoniano, $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_{3N})$.
- Espaço de fases, $\mathcal{P} = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$
- Elemento de volume $d\vec{r}^N d\vec{p}^N = dq_1 \cdots dq_{3N} \cdots dp_1 \cdots dp_{3N}$
com dimensão física Ação = $[E] \times [T]$
- Contagem de estados microscópicos, $d\mu = \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}}$ onde h é uma constante desconhecida com dimensões de Ação
- Estado Macroscópico: Número de partículas, N , Volume, V , Energia total, E

$$\begin{aligned}
 A_{\text{ção}} &= [q p] = L M \frac{L}{T} \\
 &= \underbrace{M L^2}_{\frac{E}{T^2}} T \\
 &= E T
 \end{aligned}$$

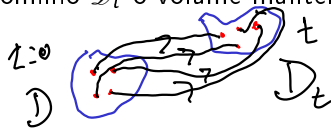
Dinâmica Hamiltoniana

- Equações do movimento $\left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = p_i/m \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = F_i \end{array} \right.$

- Reversibilidade temporal: se $\left\{ \begin{array}{l} t' = -t \\ q'_i = q_i \\ p'_i = -p_i \end{array} \right.$ as equações do movimento não se alteram
 
- Conservação de Energia,

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0$$
- Superfície Equienergética, $S_E = \{ \mathcal{P}: \mathcal{H}(\mathcal{P}) = E \}$

Propriedades da dinâmica

- As trajectórias, $\underline{\mathcal{P}}_t$, são linhas na superfície S_E que se não intersectam
- Não é possível com uma linha preencher uma superfície.
- Teorema de Poincaré: para t suficientemente longo $\underline{\mathcal{P}}_t$ passa arbitrariamente perto de um qualquer $\underline{\mathcal{P}}_0$
- Teorema de Liouville: Quando o domínio \mathcal{D} do espaço de fases evolui para o domínio \mathcal{D}_t o volume mantém-se constante, $V_{\mathcal{D}_t} = V_{\mathcal{D}}$.



Propriedades da dinâmica

- Domínio invariante, $\mathcal{D} : \mathcal{D}$ e \mathcal{D}_t coincidem para qualquer tempo
- Integral de fase sobre um domínio $\mathcal{D} : \int_{\mathcal{D}} f(\underline{\mathcal{P}}) d\mu$ para uma função $f(\underline{\mathcal{P}})$ arbitrária
- Se \mathcal{D} é invariante o integral de fase é independente do tempo
- Camada Equienergética, \mathcal{D}_E formada pelos pontos $\{\underline{\mathcal{P}} : E \leq \mathcal{H}(\underline{\mathcal{P}}) \leq E + \Delta E\}$ é um domínio invariante.
- Número de estados na camada equienergética:
$$\Omega(N, V, E) = \int_{\mathcal{D}_E} d\mu.$$

Ergodicidade

$f(\mathcal{P}) = \text{observável físico}$

- Média de fase: $\langle f \rangle = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \int_{\mathcal{D}_E} f(\mathcal{P}) d\mu$
- Média temporal: $\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\mathcal{P}_t) dt$
- Sistema é ergódico se $\langle f \rangle = \bar{f}$.
- Para um sistema ergódico, dada uma região \mathcal{R} contida em \mathcal{D}_E a fração de tempo que o sistema passa em \mathcal{R} , $T_{\mathcal{R}}/T$, para $T_{\mathcal{R}}$ e T grandes, é dada pela razão dos volumes $\frac{T_{\mathcal{R}}}{T} = \frac{V_{\mathcal{R}}}{V_{D_E}}$

Ensemble estatístico microcanónico (MC)

- Conjunto de M (com $M \rightarrow \infty$) sistemas idênticos, isolados mecânicamente e termicamente do exterior e portanto no mesmo macroestado, (N, V, E) .
- Média de fase e média no ensemble MC são essencialmente a mesma quantidade.
- A probabilidade de encontrar um sistema do ensemble MC numa vizinhança do ponto $\underline{\mathcal{P}}$, é $P_{MC}(\underline{\mathcal{P}})d\mu = \frac{d\mu}{\Omega}$ se $\underline{\mathcal{P}} \in \mathcal{D}_E$ e $P_{MC}(\underline{\mathcal{P}}) = 0$ se $\underline{\mathcal{P}} \notin \mathcal{D}_E$ (distribuição uniforme em \mathcal{D}_E).

Ensemble estatístico microcanónico (MC)

- Define-se a Entropia associada a $P_{MC}(\underline{\mathcal{P}})$ como
 $S_{MC}(N, V, E) = -k_B \int_{\mathcal{D}_E} P_{MC}(\underline{\mathcal{P}}) \log P_{MC}(\underline{\mathcal{P}}) d\mu$ ou seja
 $S_{MC}(N, V, E) = k_B \log \Omega(N, V, E)$ toma o valor máximo
 possível ek_B a constante de Boltzmann. $\Omega = e^{S/k_B}$
- Em geral $\mathcal{D}_t \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \mathcal{D}_\infty \neq \mathcal{D}_E$
- $P(\underline{\mathcal{P}}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} P(\underline{\mathcal{P}}, \infty)$ não se aproxima de $P_{MC}(\underline{\mathcal{P}})$ mas
 verifica-se que $\int_{\mathcal{D}_t} f(\underline{\mathcal{P}}) d\mu \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \int_{\mathcal{D}_E} f(\underline{\mathcal{P}}) d\mu$ para funções
 $f(\underline{\mathcal{P}})$ com sentido físico

Equilíbrio Termodinâmico

- Segunda lei da termodinâmica
 - Se o Ensemble está fora do equilíbrio, $S = -k_B \int_{\mathcal{D}_E} P(\mathcal{P}) \log P(\mathcal{P}) d\mu$ então $S \leq S_{MC}$ e ocorrem espontaneamente processos que o conduzem ao equilíbrio aumentando a entropia, $\Delta S \geq 0$. Ex: Gás ideal num volume $V_0 < V$.
 - A entrada de energia no sistema, na forma de calor, ΔQ faz variar a entropia do sistema, $\Delta S \geq \Delta Q/T$ onde T é a temperatura. k_B tem dimensões $[E]/[T]$. Para uma entrada de calor pequena sem produção de trabalho, temos $dE = dQ = TdS$
- Relação entre temperatura e entropia, $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$

Dinâmica Molecular

Simulação computacional

$N \sim 1000$ partículas

- Equações do movimento $\left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} = F_i \end{array} \right.$
 $\dots, t-2\,dt, t-dt, t, t+dt, t+2\,dt, \dots$

- Leap-frog $\left\{ \begin{array}{l} q'_i = q_i + dt \frac{p_i(t)}{m} + \frac{dt^2}{2} \frac{F_i}{m} \\ p'_i = p_i + \frac{dt}{2} (F'_i + F_i) \end{array} \right.$

integração numérica
de um sistema de equações
diferenciais

- $[q'_i, p'_i] = G^{dt}(\{q_i, p_i\})$

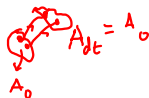
- Reversibilidade temporal, $[q_i(t), -p_i(t)] = G^{dt}(\{q'_i, -p'_i\})$

- $\left\{ \begin{array}{l} q_i(t+2dt) = q'_i - dt \frac{p'_i}{m} + \frac{dt^2}{2} \frac{F'_i}{m} \\ p_i(t+2dt) = -p'_i + \frac{dt}{2} (F_i(\{q_i(t+2dt)\}) + F'_i) \end{array} \right.$

Algoritmo Leap-Frog

- $q_i(t + 2dt) = q_i + dt \frac{p_i}{m} + \frac{dt^2}{2} \frac{F_i}{m} - dt \frac{p_i}{m} - \frac{dt^2}{2m} (F'_i + F_i) + \frac{dt^2}{2} \frac{F'_i}{m} = q_i$
- $p_i(t + 2dt) = -p_i - \frac{dt}{2} (F'_i + F_i) + \frac{dt}{2} (F_i + F'_i) = -p_i$
- Transformação: $[x_1, x_2] \rightarrow [f_1(x_1, x_2), f_2(x_1, x_2)]$, temos

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{pmatrix}$$
- Conservação de áreas, $\left| J \left(\frac{[\{q'_i, p'_i\}]}{[\{q_i, p_i\}]} \right) \right| = 1$



Algoritmo Leap-Frog

- passo 1: $[q_i, p_i] \rightarrow [q_i, p_i + \frac{dt}{2} F_i]$, temos

$$|J_1| = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \frac{dt}{2} \frac{\partial F_i}{\partial q_j} & 1 \end{vmatrix} = 1$$

$$\begin{aligned} q_i &\rightarrow q_i \\ p_i &\rightarrow p_i + \frac{dt}{2} F_i \end{aligned}$$

- passo 2: $[q_i, p_i] \rightarrow [q_i + dt \frac{p_i}{m}, p_i]$, temos $|J_2| = \begin{vmatrix} 1 & \frac{dt}{m} \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$

- passo 3: $[q_i, p_i] \rightarrow [q_i, p_i + \frac{dt}{2} F_i]$, temos

$$|J_3| = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \frac{dt}{2} \frac{\partial F_i}{\partial q_j} & 1 \end{vmatrix} = 1$$

$$\begin{aligned} q_i &\rightarrow q_i + \frac{dt}{m} (p_i + \frac{dt}{2} F_i) \\ p_i &\rightarrow p_i + \frac{dt}{2} F_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_i &\rightarrow q_i + \frac{dt}{m} (p_i + \frac{dt}{2} F_i) \\ p_i &\rightarrow p_i + \frac{dt}{2} F_i + dt \frac{1}{2} F_i \end{aligned}$$

Potencial de Lennard-Jones

- $$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right]$$

Modelo LJ

σ = "diâmetro"

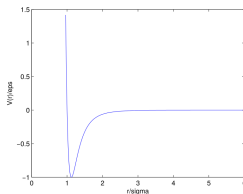
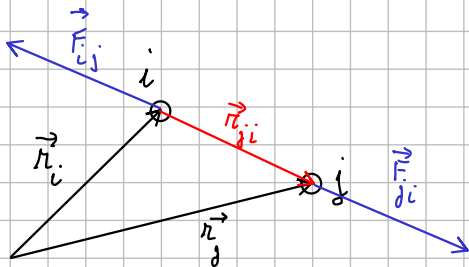


Figure: Potencial de Lennard-Jones

- Forças $F(r) = -\frac{dV_{LJ}}{dr} = 48\epsilon\sigma \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-13} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-7} \right];$

$F_x(r) = F(r)\frac{x}{r}$ $F_y(r) = F(r)\frac{y}{r}$



$$\vec{r}_{ji} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

$$\|\vec{r}_{ij}\| = \|\vec{r}_{ji}\| = r_{ij} = r_{ji} > 0$$

Lei ação-reação

$$\vec{F}_{ji} = -\vec{F}_{ij}$$

$$\|\vec{F}_{ij}\| = \|\vec{F}_{ji}\|$$

$$\vec{F}_{ji} = F_{ij} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ij}}$$

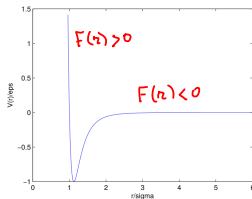
$$\vec{F}_{ij} = F_{ji} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

Força em j provocada por i

Força em i provocada por j

$$F_{ij} = F_{ji} > 0 \text{ Força repulsiva}$$

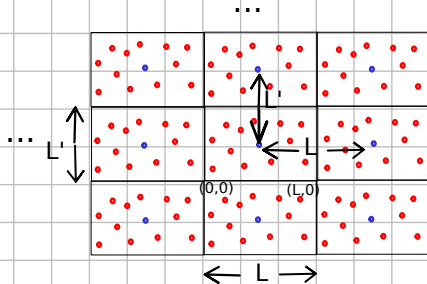
$$< 0 \text{ Força atrativa}$$



$$F(r) = - \frac{dV}{dr}$$

Condições fronteira periódicas

A partícula interage com a imagem da partícula mais próxima



A distância entre i e j é maior que $L/2$ então a partícula i interage com a imagem mais próxima j'

$$x_{ij} = x_i - x_j$$

$$\text{Se } x_{ij} > L/2 \text{ então } x_{ij} = x_{ij} - L$$

$$\text{Se } x_{ij} < -L/2 \text{ então } x_{ij} = x_{ij} + L$$

$$\text{Se } x_i > L \text{ então } x_i = x_i - L$$

$$\text{Se } x_i < 0 \text{ então } x_i = x_i + L$$

Teorema do Virial

- Considere-se a quantidade $G(t) = \sum_{i=1}^{3N} q_i p_i$.
- Temos $\frac{dG}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i p_i + q_i \dot{p}_i)$ e $\sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i p_i = 2E_C$,

$$\sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i = \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k.$$
- A média temporal de $\frac{dG}{dt}$ é nula: $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} dt = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau} \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} 0$
 dado que $G(t)$ toma valores limitados.
- Então $2\overline{E_C} = -\sum_{k=1}^N \overline{\vec{r}_k \cdot \vec{F}_k}$ $\vec{F}_k = \vec{F}_k^{int} + \vec{F}_k^{ext}$
- A força nas partículas tem uma componente interna (entre partículas) e uma componente externa (força das paredes do recipiente).

Teorema do Virial

- $\sum_{k=1}^N \overline{\vec{r}_k \cdot \vec{F}_k^{ext}} = \int_S \vec{r} \cdot (-P d\vec{S})$ pelo teorema da divergência (Gauss) $\int_S \vec{r} P d\vec{S} = P \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{r} dV = 3PV$.
- Então $PV = \frac{2}{3} \overline{E_C} + \frac{1}{3} \sum_{k=1}^N \overline{\vec{r}_k \cdot \vec{F}_k^{int}}$
- A energia cinética média por partícula, $\overline{E_C}/N$ é uma medida direta da temperatura, $\frac{2}{3N} \overline{E_C} = k_B T$.
- Num gás ideal $\vec{F}_k^{int} = 0$ e $PV = Nk_B T$ sem interações
- Devido às condições fronteira periódicas é necessário usar:
 - $\sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k^{int} = \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} \vec{r}_k \cdot \vec{F}_{k,l}^{int} =$
 $\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} (\vec{r}_k \cdot \vec{F}_{k,l}^{int} + \vec{r}_l \cdot \vec{F}_{l,k}^{int}) =$
 $= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) \cdot \vec{F}_{k,l}^{int} = \sum_{k=1}^N \sum_{l > k} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) \cdot \vec{F}_{k,l}^{int}$
 ou seja $\sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k^{int} = \sum_{k=1}^N \sum_{l > k} r_{kl} F_{k,l}^{int}$