vie. 30/oct./2020

clase 13

- Relaciones generales entre valores de expectación y resumen de Mec. Estadística clásica

▷ Relaciones entre valores de expectación y temperatura configuracional

sci-hub

doi

Ej. $\left\langle p_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} \right\rangle = k_B T \delta_{\mu\nu} = \left\langle q_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right\rangle$

ergodico

$\langle \hat{\theta} \rangle$ $\hat{\theta}$ es el estimador de $\langle \hat{\theta} \rangle = \theta$

PRE (2012) SD y GG.

· Supongamos $v = v(x)$ $x = (q, p)$

y $\rho = \rho(x)$ una distribución de probabilidad.

1-D entonces $\rho(x)$ para $x \to \pm\infty$ $\Rightarrow \rho(x) \to 0$

$$\frac{d}{dx}(v\rho) = \frac{dv}{dx}\rho + v\frac{d\rho}{dx}$$

$$\frac{d}{dx}(v\rho) = \frac{dv}{dx}\rho + v\rho\frac{d}{dx}\ln\rho \quad \Bigg/ \int_{-\infty}^{\infty}$$

$$0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \frac{dv}{dx} \rho + \int_{-\infty}^{\infty} dx \, v\rho \frac{d}{dx} \ln\rho$$

$$0 = \left\langle \frac{dv}{dx} \right\rangle + \left\langle v \frac{d}{dx} \ln\rho \right\rangle$$

$$\boxed{\left\langle \frac{dv}{dx} \right\rangle = - \left\langle v \frac{d}{dx} \ln\rho \right\rangle}$$

Teorema de las variables conjugadas

(CVT)

<u>3-D</u> o N-D: $\vec{v} = \vec{v}(\vec{x})$

$$\nabla \cdot (\vec{v}\rho) = \nabla \vec{v} \rho + \vec{v} \cdot \nabla \rho \quad \Big/ \int dx^N$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \rangle = - \langle \vec{v} \cdot \nabla \ln\rho \rangle} \; ; \quad \nabla = \nabla_x = \nabla_{q,p}$$

o $\nabla_q$

o $\nabla_p$

$\nabla_{p_1 \dots p_{24}}$

- Ejemplo:

Supongamos $\rho = \dfrac{e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{x})}}{Z(\beta)}$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \nabla \cdot \vec{v} \rangle = \beta \langle \vec{v} \cdot \nabla \mathcal{H} \rangle}$$

$$\beta = \frac{\langle \nabla\cdot\vec{v}\rangle}{\langle \vec{v}\cdot\nabla\mathcal{H}\rangle}$$

Landau-Lifshitz

Si $\vec{v} = \nabla\mathcal{H}(x)$ ; $\quad \beta = \dfrac{\langle \nabla^2\mathcal{H}\rangle}{\langle |\nabla\mathcal{H}|^2\rangle}$

$\vec{v} = \vec{q}_1$ $\quad \beta = -\dfrac{3}{\langle q_1\cdot F_1\rangle} \Rightarrow \dfrac{1}{kT} = -\dfrac{3}{\langle q_1\cdot F_1\rangle}$

$$kT = -\frac{\langle q_x F_x\rangle}{3}$$

- Hay completa libertad para elegir el campo $\vec{v}(\vec{x})$ y así se obtienen "infinitos" estimadores de $\beta$

- Escogemos $\vec{v} = \dfrac{\vec{\omega}}{\vec{\omega}\cdot\nabla\mathcal{H}}$ : $\langle\nabla\cdot\vec{v}\rangle = \beta\langle\vec{v}\cdot\nabla\mathcal{H}\rangle$

$$\Rightarrow \quad \beta = \Big\langle \underbrace{\nabla\cdot\left(\frac{\vec{\omega}}{\vec{\omega}\cdot\nabla\mathcal{H}}\right)}_{\text{construcción de Ryckaisen}}\Big\rangle$$

con $\vec{\omega}(\vec{x})$ campo vectorial arbitrario

• Si $\vec{\omega} = \nabla \mathcal{H}$

$$\boxed{\beta = \left\langle \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \mathcal{H}}{|\nabla \mathcal{H}|^2} \right) \right\rangle}$$

Rugh, Phys. Rev. Lett (1997)
→ caso particular para el microcanónico.

Rugh tomó $\nabla = \nabla_q$ : temperatura configuracional.

• Ejercicio: obtener Teo. equipartición : $\beta = \dfrac{\delta_{ij}}{\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle}$ ...

• Relación del virial

∘ Este teorema CVT permite obtener estimadores para diferentes observables físico (en términos de variables microscópicas.


Ver: S. Davis, G. Gutierrez. Phys. Rev. E, 051136 (2012)

H. H. Rugh, Phys. Rev. Lett 78, 772 (1997)

G. Rickayzen and J. G. Powles, J. Chem. Phys. 114, 4333 (2001)


▷ Para caso de espines:


G.G, SD, G.P. J Phys. A: Math. Theor. 51 (2018) 455003

Configurational temperature in constrained systems.

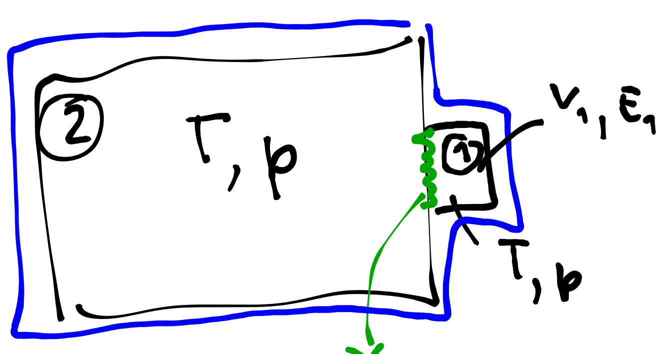
$$\beta = \left\langle \vec{S}_e \times \nabla_{S_e} \cdot \frac{\vec{n}}{\vec{n}\cdot[S_e \times \nabla_{S_e}]\mathcal{H}} \right\rangle$$

$$\vec{n} = \vec{n}(\vec{S}_1 \dots \vec{S}_N)$$

▷ Resumen de ensembles:

Los diferentes ensembles los hemos obtenido a partir del ensemble microcanónico

Ej: Ensemble isotermico-isobárico.




pared { diatérmica
móvil

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \text{ con } \mathcal{H}_1 \ll \mathcal{H}_2 \approx \mathcal{H}$$

$$V_1 \ll V_2 \approx V$$

En equi:

$$\Omega(E,V,N) \approx \Omega_1(E_1,V_1)\,\Omega_2(E_2,V_2)$$

Buscamos $p_1$ de encontrar ① con $V_1$ y $E_1$

$$p_1 \propto \frac{1}{\Omega_1(E_1,V_1)} \approx \frac{\Omega_2(E_2 V_2)}{\Omega(E,V,N)} \quad \text{con } \begin{matrix} E_2 \gg E_1 \\ V_2 \gg V_1 \end{matrix}$$

desarrollo $\Omega_2 = \Omega_2(E-E_1, V-V_1)$ en $\ln \Omega_2$

$$k_B \ln \Omega_2 \simeq k_B \ln \Omega_2(E,V) - \underbrace{\left.\frac{\partial (k_B \ln \Omega_2)}{\partial (E-E_1)}\right| E_1}_{\frac{E_1}{T}\,;} - \underbrace{k_B \left.\frac{\partial \ln \ln \Omega_2}{\partial (V-V_1)}\right| V_1}_{-\frac{p}{T} V_1} + \mathcal{O}(E_1^2 V_1^2)$$

$\therefore$

$$\Omega_2(E_2,V_2) \simeq \Omega_2(E,V)\, e^{-\frac{1}{k_B T}(E_1 + pV_1)}$$

$$p_1 \simeq \frac{\Omega_2(E,V)}{\Omega(E,V)}\, e^{-\beta(\mathcal{H}_1 + pV_1)}$$

$\mathcal{M}$

$$\boxed{\rho_{ni}(q,p;V) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}+pV)}}{Z_{ni}} \qquad Z_{ni} = \int dV \int \frac{dq^{3N}\, dp^{3N}}{N!\, h^{3N}}\, e^{-\beta(\mathcal{H}(q,p) + pV)}}$$

- Ej: Deducir gas ideal.

# En resumen

Lo clave en Mec. Est. es obtener la distribución de probabilidad $\rho = \rho(q,p)$.

De allí se obtiene una ecuación fundamental.

En general, esa ec. fundamental está relacionada con la función partición.

| Ensemble | $\rho$ | función partición | Ecuación fundamental |
|---|---|---|---|
| Microcanónico $(E, V, N)$ | $\dfrac{\delta(E-\mathcal{H}(q,p))}{\Omega(E,V,N)}$ | $\Omega = \int d\Gamma\, \delta(E-\mathcal{H})$ | $S = S(E,V,N)$<br>$S = k_B \ln \Omega$ |
| canónico $(T, V, N)$ | $\dfrac{e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}}{Z(\beta)}$ | $Z(\beta) = \int d\Gamma\, e^{-\beta\mathcal{H}}$ | $F = F(T,V,N)$<br>$F = -kT \ln Z$ |
| gran canónico $(T, V, \mu)$ | $\dfrac{e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}}{\mathcal{Z}(\beta,\mu)}$ | $\mathcal{Z} = \sum_N \int d\Gamma\, e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}$ | $\Phi = \Phi(T,V,\mu)$<br>$\Phi = -kT \ln \mathcal{Z}$ |
| Isotérmico-isobárico $(T, p, N)$ | $\dfrac{e^{-\beta(\mathcal{H}+pV)}}{\mathcal{Z}(\beta,\cancel{x}\,p)}$ | $\mathcal{Z} = \int dV \int d\Gamma\, e^{-\beta(\mathcal{H}+pV)}$ | $G = G(T,V,N)$<br>$G = \ldots\ldots$ |