Física estatística

Teorema de virial e equipartição de energia

MEFT, IST

"The worst form of inequality is to try to make unequal things equal"

Aristóteles

Teorema do virial

Virial: do latim *vis* (plural *vires*), força ou energia.

Na mecânica clássica:

- Seja $G = \sum_k \vec{p}_k \cdot \vec{r}_k$
- O virial de um conjunto de partículas é definido como $S = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_k \frac{d\vec{p}_k}{dt} \cdot \vec{r}_k \right\rangle$
- Se o valor médio no tempo de G for constante, então a energia cinética média do sistema é igual ao seu virial

Teorema do virial na física estatística

- Consideremos x_i como uma das coordenadas do hamiltoneano (pode ser um dos q_j ou p_j, com $j = 1, \cdots 3N$).
- Queremos calcular o valor médio da quantidade $x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}$,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N}x \, \rho(x) \, x_i \, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}$$

- $x \equiv (p, q)$; $d^{6N}x \equiv d^{3N}p \, d^{3N}q$
- ρ é a função densidade no espaço de fase, podendo ser dada por qualquer um dos conjuntos estatísticos já estudados, tendo-se usado a normalização $\frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N}x \, \rho(x) = 1$.

Virial no conjunto microcanónico

No conjunto microcanónico,

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & E \leq \mathcal{H}(x) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad ,$$

donde

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E) h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta E} d^{6N}x \, x_i \, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}$$

Mas

$$\int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta E} (\cdots) \simeq \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} (\cdots)$$

(relembrar $\Gamma = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E$ no microcanónico!)

Passar a integração para o domínio $\mathcal{H} \leq E$

Substituindo e notando que $\frac{\partial E}{\partial x_k} = 0$ (E é uma constante!), podemos escrever

$$\begin{aligned}
\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle &= \frac{1}{\Gamma(E) h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{6N}x \, x_i \, \frac{\partial (\mathcal{H} - E)}{\partial x_k} \\
&= \frac{1}{\Gamma(E) h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{6N}x \, \frac{\partial [x_i (\mathcal{H} - E)]}{\partial x_k} - \right. \\
&\left. - \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{6N}x \, \frac{\partial x_i}{\partial x_k} (\mathcal{H} - E) \right\}
\end{aligned}$$

Simplificar...

- O primeiro integral é nulo, pois é reduz-se a um integral de superfície na fronteira do volume $\mathcal{H} \leq E$, onde $\mathcal{H} - E = 0$

  (quando se faz o integral em x_i, a integranda $x_i(\mathcal{H} - E)$ tem que ser calculada nos valores extremos de x_i, que estão na fronteira da hiper-superfície $\mathcal{H} = E$).

- No segundo integral usamos $\frac{\partial x_i}{\partial x_k} = \delta_{ik}$

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{\Delta E}{\Gamma(E) h^{3N}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{6N}x \, \delta_{ik} (\mathcal{H} - E)$$

Uma dificuldade pouco notada

No último integral:

- tanto a integranda como os limites de integração dependem de E.
- Precisamos de ter cuidado:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} dx\, F(\alpha,x) = \int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} \frac{\partial F(\alpha,x)}{\partial\alpha} dx +$$

$$+\left[\frac{\partial g}{\partial\alpha}F(\alpha,g(\alpha)) - \frac{\partial f}{\partial\alpha}F(\alpha,f(\alpha))\right]$$

  com $F = \mathcal{H} - E$.
- Como estamos a integrar na região $0 \leq \mathcal{H} \leq E$, fica só o primeiro termo (o termo entre [ ] é nulo).

Está quase ⌣̈

Vem, sucessivamente,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k} \right\rangle = -\delta_{ik} \frac{\Delta E}{\Gamma(E) h^{3N}} \int_{\mathcal{H} \le E} d^{6N}x \, \frac{\partial}{\partial E} (\mathcal{H} - E)$$

$$= -\delta_{ik} \frac{\Delta E}{\Gamma(E)} \underbrace{\frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} \le E} d^{6N}x}_{\Sigma(E)} (-1)$$

$$= \delta_{ik} \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}}$$

pois $\Gamma(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E$.

Teorema da equipartição generalizado

Finalmente, notando que

$$\frac{1}{\Sigma(E)}\frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E}\log\Sigma(E)$$

e usando $S = k\log\Sigma(E)$ e $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$, temos

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_k}\right\rangle = \delta_{ik} kT}$$

que é o *teorema da equipartição generalizado*.

Casos particulares: momentos e energia cinética média

Caso $i = k$ e $x_k = p_k$:

- Fica
$$\left\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right\rangle = \langle p_k \dot{q}_k \rangle = 2\langle E_{c1} \rangle \equiv kT$$
onde E_{c1} é a energia cinética associada à direcção particular considerada.
- Se as partículas se puderem mover nas 3 direcções espaciais, a energia cinética média de cada partícula i é
$$\langle E_{ci} \rangle = 3\langle E_{c1} \rangle = \frac{3}{2} kT$$
- A energia cinética média do sistema é
$$\langle E_c \rangle = N\langle E_{ci} \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

Casos particulares: posições e virial

Caso $i = k$ e $x_k = q_k$:

- Fica
$$\left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle = -\langle q_k \dot{p}_k \rangle = -\langle q_i F_i \rangle \equiv kT$$
onde F_k é a força na partícula e direcção particular consideradas.
- Somando em todas as partículas,
$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = -3NkT = -2\langle E_c \rangle$$

$\Rightarrow$ Recuperamos o teorema do virial da mecânica clássica!

Nota sobre o teorema ergódico

- No teorema do virial da mecânica clássica fazemos médias temporais sobre uma trajectória no espaço de fase.
- Na formulação estatística fizemos médias no conjunto estatístico, *i.e.*, médias sobre todos os possíveis microestados da hiper-superfície de energia do conjunto microcanónico.

$\Rightarrow$ Temos um dos raros exemplos em que podemos verificar explicitamente a equivalência entre valores médios temporais e médias no conjunto estatístico - teorema ergódico!

- Teorema ergódico (ver aulas 3 e 8): num sistema de energia finita contido num volume finito, se esperarmos tempo suficiente a trajectória de (praticamente) qualquer ponto representativo passa arbitrariamente próxima de qualquer ponto acessível no espaço de fase.

Teorema da equipartição de energia

Muitos sistemas físicos têm hamiltoneanos contendo apenas termos quadráticos (após uma transformação canónica):

$$\mathcal{H}(p,q) = \sum_{i=1}^{3N} \left(A_i p_i^2 + B_i q_i^2 \right)$$

onde A_i e B_i são constantes.

- Verificamos imediatamente que

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = 2\mathcal{H}$$

  donde

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle + \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle \right\}$$

Teorema da equipartição da energia (cont.)

- Cada um dos termos em $\langle\ \rangle$ vale kT

Teorema da equipartição da energia

Se o hamiltoneano contiver f *termos quadráticos* (comumente chamados "graus de liberdade"), cada termo quadrático contribui para o valor médio da energia com $\frac{1}{2}kT$!

$$\boxed{\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} f k T}$$

Observações finais

- Temos ainda $C_V = \frac{1}{2} f K$
- Quanticamente os graus de liberdade só se manifestam se houver energia suficiente para os excitar $\Rightarrow$ as expressões anteriores devem ser válidas para temperaturas "suficientemente elevadas".
- O teorema do virial pode obter-se facilmente usando o conjunto canónico,

$$\rho(x) = \frac{1}{Q_N} \exp[-\beta \mathcal{H}(x)] \,, \quad Q_N = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N}x \, \exp[-\beta \mathcal{H}(x)]$$

- Exemplos: $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V$ com $V = V(r) = cr^{\alpha}$; oscilador harmónico unidimensional; lei de Dulong e Petit; equação de estado do gás ideal.