Física estatística

Espaço de fase e o teorema de Liouville

MEFT, IST

"Nature seems to take advantage of the simple mathematical representations of the symmetry laws."

Chen Ning Yang

A abordagem de Gibbs: espaço de fase

Gibbs: ideia de *conjunto estatístico*.

- O estado do gás é definido pelas $3N$ coordenadas canónicas $q_1, q_2 \cdots, q_{3N}$ e pelos seus momentos conjugados $p_1, p_2, \cdots, p_{3N}$
- *Espaço de fase* (Γ): espaço a 6N dimensões $\{p_i, q_i\}$
- *Ponto representativo*: um ponto no espaço de fase, representa o conjunto de N partículas
- Há inúmeros pontos representativos que correspondem à mesmas condições macroscópicas!
- Quando falamos de um gás em dadas condições macroscópicas, referimo-nos a infinitos estados
- Não nos referimos a um sistema, mas a uma *colecção* de sistemas, idênticos mas existindo em estados diferentes!

Ensembles

Conjunto estatístico (*ensemble*): colecção de sistemas idênticos em composição e satisfazendo condições macroscópicas bem definidas.

[Os vários sistemas são cópias mentais do sistema em estudo e não interagem entre si $\ddot\smile$]

Correspondem a uma distribuição de pontos representativos no espaço de fase.

Assumindo que essa distribuição pode ser tratada como contínua, o conjunto estatístico pode ser representado por uma função densidade $\rho(p,q,t)$ $[(p,q) = (p_1, \cdots, p_{3N}, q_1, \cdots, q_{3N})]$ tal que

$$\rho(p,q,t)\, d^{3N}p\, d^{3N}q$$

é o número de pontos representativos no elemento $d^{3N}p\, d^{3N}q$ do espaço Γ centrado em (p,q).

Equações de Hamilton

Se conhecermos $\rho(p, q, t)$ num dado instante, queremos saber como o calcular num instante futuro!

- $\mathcal{H} = \mathcal{H}(p_1, \cdots, p_{3N}, q_1, \cdots, q_{3N})$ é o hamiltoneano de um dos sistemas do *ensemble*.
- As equações do movimento para esse sistema são dadas pelas *equações de Hamilton*

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

- Dão a trajectória do ponto representativo (p, q) no espaço Γ. A direcção em cada instante é dada pelo vector velocidade $\vec{v} = (\dot{p}, \dot{q})$.

Teorema de Liouville

Teorema de Liouville:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0}$$

Demonstração:

- O número total de sistemas no conjunto estatístico não varia $\Rightarrow$ a variação do número de pontos representativos num elemento de volume do espaço de fase corresponde à diferença entre o número de pontos que entra e que sai desse elemento de volume.

Teorema de Liouville (cont.)

- $\mathcal{V}$: volume do espaço de fase, delimitado pela superfície $\mathcal{S}$
- $\vec{v} \equiv (\dot{p}_1, \dot{p}_1, \cdots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \cdots, \dot{q}_{3N})$
- $\vec{n}$: vector localmente ortogonal a $\mathcal{S}$. Então,

$$-\frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}} \rho d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{S}} \vec{n} \cdot \vec{v} \rho d\mathcal{S}$$

- Usando o teorema da divergência,

$$\int_{\mathcal{V}} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho)\right] d\mathcal{V} = 0 \ ,$$

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \cdots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial q_1}, \cdots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}}\right)$$

Teorema de Liouville (cont.)

- Como o resultado é válido para qualquer elemento de volume $d\mathcal{V}$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho) = 0 \ .$$

- Mas

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i}(\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i}(\dot{q}_i \rho) \right]$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) \ .$$

- Das equações do movimento,

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} = 0$$

Teorema de Liouville (cont.)

- Finalmente,

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0$$

O teorema de Liouville diz-nos que a distribuição de pontos representativos se move no espaço de fase como um fluido incompressível!

<u>Nota</u>: podemos escrever o teorema de Liouville de forma compacta, usando o *parentesis de Poisson*,

$$[\rho, \mathcal{H}] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \ ,$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{H}] = 0 \ .$$

Valores médios

O valor observado de uma grandeza $\mathcal{O}$ do sistema deve ser o valor médio sobre um conjunto estatístico apropriado,

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\int \mathcal{O} \rho(p, q, t)\, d^{3N}q\, d^{3N}p}{\int \rho(p, q, t)\, d^{3N}q\, d^{3N}p}$$

Depende de t por via de ρ, sendo a dependência dada pelo teorema de Liouville.

$\Rightarrow$ diz-nos como uma quantidade evolui para o equilíbrio!

<u>Nota</u>: ver exercício 2*e)* do teste de 26/3/2015 para $d\langle \mathcal{O} \rangle / dt$!

Discussão

- Como
$$\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \rho(p,q,t) = \mathcal{N} = \text{const.}$$
(número de elementos do ensemble) podemos normalizar, $\tilde{\rho} = \rho/\mathcal{N}$, de tal modo que
$$\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \tilde{\rho}(p,q,t) = 1\ .$$
$\tilde{\rho}(p,q,t)$ dá-nos a probabilidade de encontrar o sistema no elemento $d^{3N}p\, d^{3N}q$ em torno de (p,q)
- A evolução de ρ mostra como os membros de *ensemble* se distribuem pelos vários microestado ao longo do tempo ...
  1. Conseguimos definir o estado de "equilíbrio" do sistema?
  2. Todos os sistemas evoluem naturalmente para o equilíbrio?

Discussão (cont.)

1. No equilíbrio ρ não depende explicitamente do tempo, *i.e.*, $\partial\rho/\partial t = 0 \Rightarrow [\rho, \mathcal{H}] = 0$
   - Uma condição suficiente é $\rho = \rho[\mathcal{H}(p, q)]$

   $\Rightarrow$ Numa sistema com energia constante o equilíbrio deve corresponder a $\rho = cte$ sobre o espaço de fase acessível $\equiv$ equiprobabilidade dos microestados acessíveis
2. Como se faz a evolução?
   - $(p, q, t) \to (-p, q, -t) \Rightarrow \rho(p, q, t) = \rho(-p, q, -t)$
   - Só podemos esperar que as soluções $\rho(t)$ estejam na vizinhança do equilíbrio a maior parte do tempo!

Discussão (cont.)

2. (cont.)
   - Cada sistema do *ensemble* faz transições entre os vários estados acessíseis, passando por quase todos os microestados em que o sistema pode ser encontrado
   - Teorema ergódico: num sistema de energia finitia limitado a uma região limitada do espaço, a trajectória de um ponto representativo acaba por passar arbitrariamente próxima de qualquer ponto da zona acessível do espaço de fase

- Uma formulação alternativa à descrita pelo teorema de Liouville é dada pela equação de Klimontovich, que descreve a evolução da densidade de partículas no espaço $6D$,

$$N_p(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\delta(\vec{p} - \vec{p}_i)$$

Discussão (cont.)

Evolução de um conjunto estatístico num potencial
$U(x) = x^6 + 4x^3 - 5x^2 - 4x$.