F 604- Teste 2 - "Microcanônico, Temperatura e Flutuações"

Vamos aprofundar um pouco nossa discussão sobre o conceito de temperatura na física estatística. Da termodinâmica - e de nossa experiência pessoal - sabemos que o calor "flui" de um corpo quente para um corpo frio, quando em contato, até atingirem a mesma temperatura. Na física estatística, a distribuição de calor (energia) entre dois corpos (nos nossos exemplos, entre dois subsistemas que compoem um sistema isolado) é determinada pela suposição que os microestados do sistema isolado são igualmente prováveis. Como essas duas suposições são compatíveis? Para isso, vimos que se definirmos a entropia da forma

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

onde S é a entropia em equilíbrio e $\Omega(E, V, N)$ é o número total de microestados do sistema quando em equilíbrio. Vimos, com o auxílio de simulações, e para termos uma situação de equilíbrio entre dois subsistemas, a definição estatística de temperatura na forma

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$$

satisfaz os requisitos.

Consideremos um sistema isolado caracterizado pelas variáveis (E, V, N) e separado em dois subsistemas 1 e 2 que podem trocar energia mas não partículas e volume. Esses dois sistemas, quando em contato, evoluem para uma situação de equilíbrio. A definição da entropia e da temperatura (equações acima) partiu da identificação do equilíbrio com a distribuição de energia para a qual o sistema tem a maior probabilidade de existir, ou seja, o maior número de microestados. Para que essa suposição seja razoável, a probabilidade do sistema encontrar-se com essa energia deve ser uma função com um forte pico em torno dessa energia. Assumimos que essa situação ocorre para N muito grande. Nosso objetivo aqui é demonstrar que essa condição é satisfeita.

Considere $\rho(E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)/\Omega(E)$ como sendo a probabilidade que o susbsistema 1 tenha energia E_1, onde $\Omega(E)$ é o número total de microestados. Nossa suposição diz que o sistema em equilíbrio será aquele para o qual, por exemplo, o subsistema esteja com energia $\tilde{E}_1$, tal que $\rho(\tilde{E}_1)$ seja o valor máximo. A função $\rho(E_1)$ deve ter um forte pico em torno da energia mais provável, $\tilde{E}_1$ (lembrando que $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_2$). Vamos demonstrar essa condição em duas etapas.

(1) Mostre que as flutuações de energia são gaussianas e encontre a meia-largura da gaussiana, σ_E.

(2) Faça uma análise de escala e mostre que a flutuação de energia por partícula, σ_E/N, varia com $1/\sqrt{N}$ e portanto tende a zero quando $N \to \infty$. Essa dependência é típica das flutuações na mecânica estatística (como já discutimos anteriormente).

Gabarito

O teste foi formulado a partir da discussão feita na seção 3.3 ("What is temperature?") do livro **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, de James P. Sethna, Oxford Master Series.

(1) Sabemos que

$$\rho(E_1) \propto \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$$

e queremos encontrar uma expressão aproximada para a probabilidade máxima, com a suposição de que ela apresenta um extremo com forte concentração em torno do valor máximo $\tilde{E}_1$. Vamos então expandir em torno de $\tilde{E}_1$.

$$\begin{aligned}\rho(E_1) &\propto \exp\left\{[\ln\Omega_1(E_1) + \ln\Omega_2(E - E_1)]\right\} \\ &= \exp\left\{[S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]/k\right\}\end{aligned}$$

Expandindo as entropias em torno do valor máximo,

$$S_1(E_1) \approx S_1(\tilde{E}_1) + (E_1 - \tilde{E}_1)\left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} + \frac{1}{2}(E_1 - \tilde{E}_1)^2\left(\frac{\partial^2 S_1(E_1)}{\partial E_1^2}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} + ...$$

e,

$$S_2(E - E_1) \approx S_2(E - \tilde{E}_1) + (E_1 - \tilde{E}_1)\left(\frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} + \frac{1}{2}(E_1 - \tilde{E}_1)^2\left(\frac{\partial^2 S_2(E - E_1)}{\partial E_1^2}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} +$$

Mas,

$$\frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} = -\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} = -\frac{1}{T}$$

o que faz com que os termos lineares se cancelem uma vez que o sistema está em equilíbrio termodinâmico, isto é,

$$\left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{E_2=\tilde{E}_2}$$

Temos então,

$$\rho(E_1) \propto \exp\left\{S_1(\tilde{E}_1)S_2(\tilde{E}_2)/k\right\} \exp\left\{\frac{1}{2k}(E_1-\tilde{E}_1)^2 \left[\left(\frac{\partial^2 S_1(E_1)}{\partial E_1^2}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} + \left(\frac{\partial^2 S_2(E-E_1)}{\partial E_1^2}\right)_{E_1=\tilde{E}}\right.\right.$$

O primeiro termo é simplesmente $\Omega_1(\tilde{E}_1)\Omega_2(\tilde{E}_2)$. O segundo termo tem a forma da gaussiana desejada. Temos então,

$$\rho(E_1) \propto \Omega_1(\tilde{E}_1)\Omega_2(\tilde{E}_2)\exp\left\{-\frac{(E_1-\tilde{E}_1)^2}{2\sigma_E^2}\right\}$$

com

$$\sigma_E^{-2} = \frac{1}{k}\left|\left(\frac{\partial^2 S_1(E_1)}{\partial E_1^2}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} + \left(\frac{\partial^2 S_2(E_2)}{\partial E_2^2}\right)_{E_{12}=\tilde{E}_2}\right|$$

onde devemos lembrar que a segunda derivada é negativa (S é máxima) e

$$\frac{\partial S_2^2(E-E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}$$

(2) Queremos fazer a análise de escala em N de σ_E/N, isto é, a flutuação de energia por partícula. Sabemos que a entropia e a energia total são grandezas extensivas, ou seja variam linearmente com N. Temos então,

$$\left[\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right] \rightarrow \frac{N}{N^2} \rightarrow \frac{1}{N}$$

Então,

$$\left[\frac{\sigma_E}{N}\right] \to \frac{\sqrt{N}}{N} \to \frac{1}{\sqrt{N}}$$

que é o resultado esperado. Essa dependência é característica da mecânica estatística e a encontraremos com frequência.