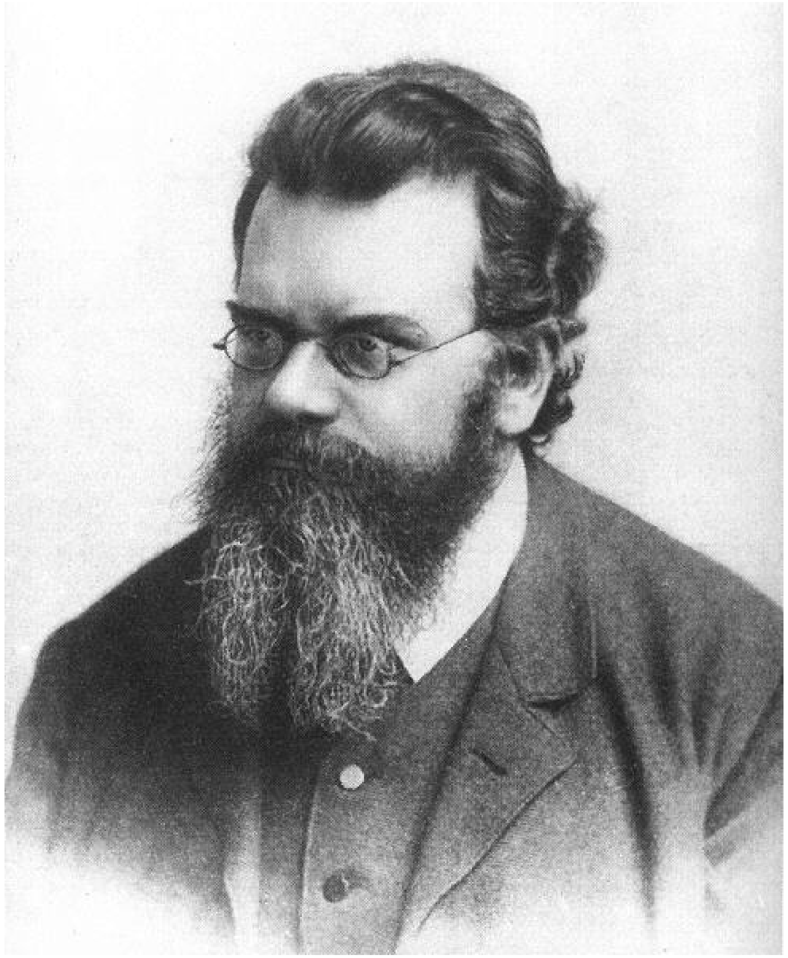
O Legado de Boltzmann

O Legado de Boltzmann



O Legado de Boltzmann

Viena 20-2-1844
Duino (Trieste) 5-9-1906

O Legado de Boltzmann

Transporte, Relaxação e Entropia em Sistemas Físicos

Vítor Rocha Vieira

Centro de Física das Interacções Fundamentais
e
Departamento de Física
IST, UTL

O Legado de Boltzmann

Resumo

Conhecimentos físicos da época

O contributo de Boltzmann

Os trabalhos de Boltzmann e os seus desenvolvimentos

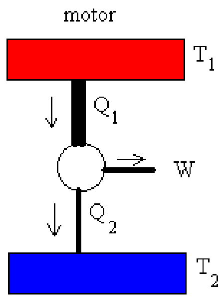
Princípios da Termodinâmica

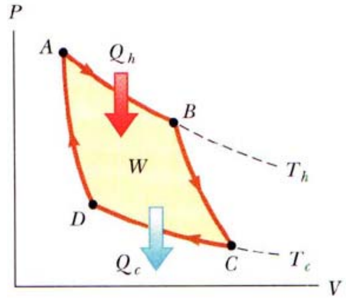
1º Conservação da energia $dU = dW + dQ$

2º Existência (e aumento) da entropia $dS = \frac{dQ}{T}$

Conde Rumford	(1798)	perfuração de canhões
Mayer	(1842)	conservação da energia
Helmholtz	(1847)	
Joule	(1843)	equivalente mecânico calor J

ciclo de Carnot (1824)





$$\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

calórico

Lord Kelvin (1848)

escala absoluta de temperatura T

Clausius (1850) $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

dois princípios

entropia em (em) + trope (transformação)

transformações reversíveis $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$

Nernst (1905)

$\frac{1}{T}$ factor integrante, universal

transformações irreversíveis

sistema isolado: entropia aumenta $\Delta S_{\text{total}} > 0$

Clausius (1865)

A energia do universo é constante

A entropia do universo tende para um máximo

Kelvin (1852), Helmholtz (1854), Planck (1897)

Carathéodory (1909)

(inacessibilidade adiabática)

continuum, formal

Existência dos Átomos

Grécia antiga (séc. 5 a.c.)

- Leucipo, Demócrito

Física e Química

- Boyle (1660)
- Dalton (1808)
- Gay-Lussac (1809)
- Avogadro (1811)

$$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$$

Teoria cinética dos gases

- Bernoulli (1738)
- Clausius (1857)
- Maxwell (1859)

Energeticistas

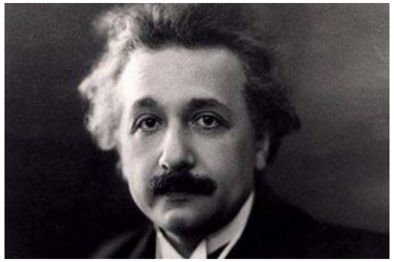
Mach, Ostwald (1909)

Planck (inicialmente)

Movimento Browniano

Einstein (1905)

Perrin (1908) (1926)



Número de Avogadro $N_A = 6.0221415\ 10^{23}\ \mathrm{atomos/mol}$

Loschmidt (1865) $\mathrm{atomos/cm^3}$

dimensões moleculares

Ludwig Boltzmann

(1844-1906)

Larga bibliografia $\approx$ 140 artigos

1868 extensão da Maxwelliana, potencial externo

1872 equação de Boltzmann, teorema H

1877 entropia termodinâmica e probabilidade

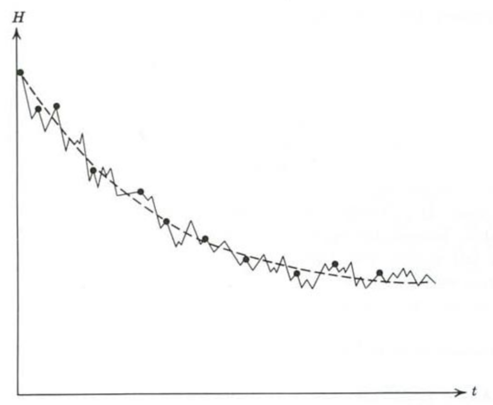
1884 lei de Stefan-Boltzmann: derivação termodinâmica

1884 conjuntos canónico e grande-canónico (Gibbs)

Paradoxos

Teorema H

$$S = k_B \ln W$$



Reversibilidade no tempo

Loschmidt (1876)

Interpretação estatística

Recorrência no tempo

Zermelo (1896)

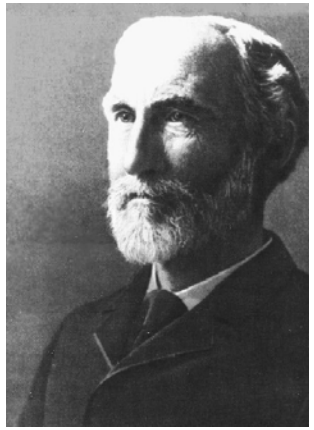
Teorema de Poincaré

Termodinâmica clássica: existência de flutuações

Mecânica estatística

equilíbrio (Gibbs)

fora do equilíbrio



Introdução das probabilidades

fim do determinismo

mecânica quântica

célula elementar do espaço de fase:

Planck $\hbar \neq 0$

Equação de Boltzmann

Hamiltoniano $\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i U(\vec{x}_i) + \frac{1}{2}\sum_{ij} V(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$

eqs. movimento

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{x}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\nabla U(\vec{x}_i) - \sum_j \nabla V(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \end{aligned}$$

densidade (ou probabilidade) de uma partícula

$$f(\vec{x}, \vec{p}, t) = f((\vec{x}_0, \vec{p}_0, t_0)$$

$$\frac{df}{dt} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\vec{x}_0, \vec{p}_0} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{x}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \dot{\vec{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0$$

$$Df = 0$$

fluído incompressível

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\vec{V}) &= 0\\ \frac{\partial\rho}{\partial t}+\vec{V}\cdot\nabla(\rho) &+ \rho\nabla\cdot(\vec{V})=0\\ \frac{d\rho}{dt}+\rho\nabla\cdot(\vec{V}) &= 0\end{aligned}$$

Teorema de Liouville

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\vec{V} &= \frac{\partial}{\partial\vec{x}}\cdot\dot{\vec{x}}+\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\cdot\dot{\vec{p}}\\ &= \frac{\partial}{\partial\vec{x}}\cdot\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{p}}-\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\cdot\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{x}}=0\end{aligned}$$

solução $f=f(\mathcal{H})$

equação de Vlasov: sem colisões, autoconsistente colisões

caos molecular

$$Df = D_c f$$

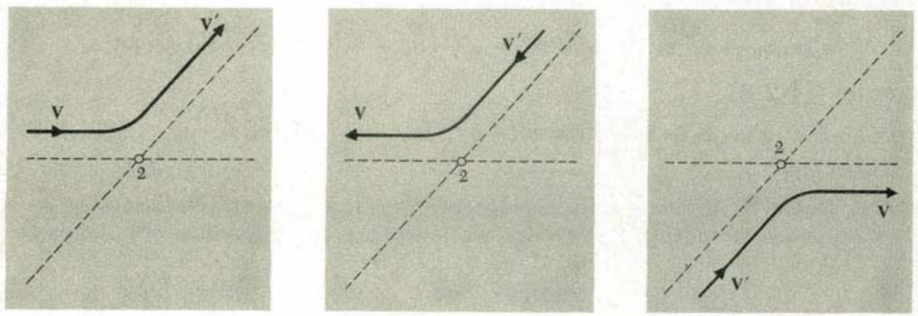
$$D_c f = \int_{\vec{v}_1} \int_{\Omega'} (f' f_1' - f f_1) |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma d\Omega' d^3 p_1$$

σ secção eficaz

simetrias

$$t \quad \rightarrow \quad -t$$

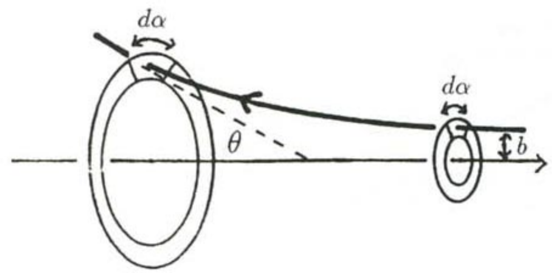
$$\vec{r} \quad \rightarrow \quad -\vec{r}$$



Original collision *Reverse collision* *Inverse collision* mecânica clássica

esferas rígidas

parâmetro de impacto



mecânica quântica

elemento de matriz

$$|T_{fi}|^2 = | < 1', 2'|T(E)|1, 2 > |^2$$

regra de ouro de Fermi

irreversibilidade: escalas de tempo

caos molecular
desacoplamento

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\vec{x},\vec{p}_1,\vec{x},\vec{p}_2,t) &= f(\vec{x},\vec{p}_1,t)f(\vec{x},\vec{p}_2,t) \\ &+ f_c^{(2)}(\vec{x},\vec{p}_1,\vec{x},\vec{p}_2,t) \end{aligned}$$

expansão em cumulantes

funções de distribuição de mais de uma partícula

sistemas densos: hierarquia BBGKY
Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (1946)

Métodos de Resolução

Não linear, integro-diferencial

equação linearizada $$f = f^0(1+\Phi)$$

$$Df^{(0)} = \mathcal{L}\Phi$$

método variacional

$$\int d^3v\ \delta\Phi\mathcal{L}\delta\Phi\ \leq 0$$

aproximação do tempo de relaxação $$D_c f = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau}$$

Bhatnagar, Gross, Krook (BGK)

viscosidade grande

equação de difusão: Fokker-Planck, Langevin $\xi(t)$

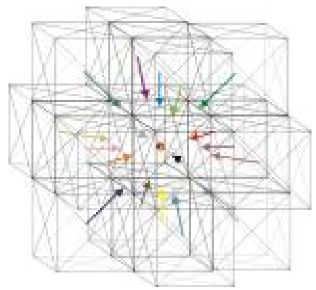
Chapman-Enskog (1916)

estado de equilíbrio local $n,\ T,\ \vec{u} \qquad (\vec{r}, t)$

Euler, Navier-Stokes, Burnett

Grad: 10, 13 momentos (1949) $\rho,\ \rho\vec{v},\ \rho\epsilon,\ p_{ij},\ \vec{q}$

balanço



rede de Boltzmann

simulação de Monte Carlo (DSMC)

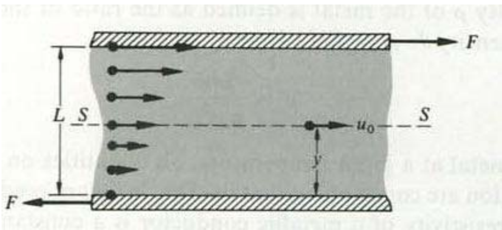
Aplicações

Transporte e relaxação

Viscosidade

Maxwell (1860)

independente da densidade



Conductividades térmica e eléctrica

Difusão

tempo de relaxação

equações hidrodinâmicas

átomos e moléculas em gases e plasmas

rarefeitos, densos

neutros, carregados

espécies diferentes

electrões, fonões e magnões em estado sólido

biologia, ciências sociais

dinâmica de populações

Teorema H

$$H = \int d^3p f \ln f$$

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

entropia $S = -k_B H$

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int \int \int d^3p d^3p_1 |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma (\ln f' f_1' - \ln f f_1)(f' f_1' - f f_1)$$

$$(\ln y - \ln x)(y - x) \geq 0$$

estabilidade das soluções

método variacional, funcional de Lyapunov

Equilíbrio

$$D_c f = \int_{\vec{v}_1} \int_{\Omega'} (f' f_1' - f f_1) |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma d\Omega' d^3 p_1 = 0$$

$$\ln f' + \ln f_1' = \ln f + \ln f_1$$

conservação da energia (e do momentum)

distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$f^0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\vec{v}-\vec{u})^2}{2k_B T}}$$

Equação mestra

equilíbrio $$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s \left(P_s W_{sr} - P_r W_{rs} \right)$$

teorema H $$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{rs} W_{rs} (P_r - P_s)(\ln P_r - \ln P_s)$$

equilíbrio, detailed balance

$$W_{sr} = W_{rs}$$

$$P_s = P_r$$

banho térmico

sistema conjunto

Interpretação estatística

$$S = k_B \ln W$$

Planck (1906)

constante de Boltzmann

$$k_B = 1.38\ 10^{-23} \mathrm{Joule/deg}$$

propriedade extensiva

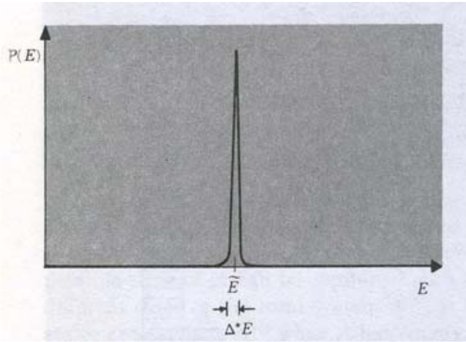
sistemas independentes

gás ideal

$$\ln W_1 W_2 = \ln W_1 + \ln W_2$$

sistema de partículas

maximização da entropia Gibbs



$$E = E_1 + E_2$$

$$S_1 + S_2 = k_B \ln W_1(E_1) W_2(E - E_1)$$

equilíbrio: mesma temperatura

$$\frac{1}{T} = \frac{d k_B \ln W}{dE}$$

banho térmico

$$W_2(E - E_1) = W_2(E) e^{-\frac{E_1}{k_B T}}$$

conjunto canónico (grande canónico)

factor de Boltzmann

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}$$

Entropia e Probabilidades

estados $E_i,\ i = 1, \ldots,\ n$

número de configurações $$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_n!}$$

sistema grande $N \gg 1$

fórmula de Stirling $N! \simeq e^{-N} N^N \sqrt{2\pi N}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln W \quad &\simeq \quad -\sum_i \frac{N_i}{N} \ln \frac{N_i}{N} \\ & \quad\quad -\sum_i p_i \ln p_i \end{aligned}$$

estado macroscópico

distribuição de probabilidades

Teoria da informação

1948 Entropia Shannon $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$

$S(p_1, \; \ldots, \; p_n)$ função contínua e simétrica

axioma de agrupamento

$$S(p_1, \ldots, p_{n-1}, \lambda p_n, (1-\lambda)p_n) = S(p_1, \ldots, p_n) + p_n S(\lambda, 1-\lambda)$$

extensividade ou aditividade (variáveis independentes)

$$p_{ij}^{AB} = p_i^A p_j^B \qquad S(AB) = S(A) + S(B)$$

probabilidades iguais, constrangimentos

1927   von Neumann   sistemas quânticos

$$S = -k_B Tr \rho \ln \rho$$

$$\rho = \sum_i |\psi_i > p_i < \psi_i|$$

1957   Princípio de Jaynes
MaxEnt   (maximum entropy school)
simetrias

dedução e inferência

Demónio de Maxwell (1871): energia ou informação versus entropia constrangimentos

$$
\begin{aligned}
\sum_i p_i &= 1 \\
\sum_i p_i f_i^\alpha &= < f^\alpha >
\end{aligned}
$$

maximizar

$$\delta\left(\frac{S}{k_B} + \lambda_0 \sum_i p_i + \sum_\alpha \lambda_\alpha \sum_i p_i f_i^\alpha\right) = 0$$

multiplicadores de Lagrange

solução $p_i = \frac{1}{Z} e^{\sum_\alpha \lambda_\alpha f_i^\alpha}$ $Z = e^{\frac{S}{k_B} + \sum_\alpha \lambda_\alpha < f^\alpha >}$

variação da entropia $dS = k_B \sum_\alpha \lambda_\alpha \left[< df^\alpha > - d < f^\alpha > \right]$

exemplo: $E,\ N$ -$\beta,\ \beta\mu$ $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E - \mu N)}$

$Z = e^{\frac{1}{k_B}(S - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T} N)} = e^{-\beta(E - \mu E - ST)}$

Princípios da Termodinâmica

$$dS = \frac{1}{T}\left[pdV + dE - \mu dN \right]$$

Entropias Quânticas

Oscilador quântico $E_k = \epsilon_k N_k$

Bosónico $N_k = 0, 1, \ldots$ Fermiónico $N_k = 0, 1$

distribuições de Bose-Einstein e Fermi-Dirac

$$n_k =< N_k >= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \mp 1} \qquad Z_k = (1 \mp e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{\mp 1}$$

Entropias quânticas

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \ln Z + \beta(E - \mu N) \\ &= -\sum_k [\mp(1 \pm n_k)\ln(1 \pm n_k) + n_k \ln n_k)] \end{aligned}$$

variação δn_k

termo de colisão $$f' f_1' - f f_1$$

modificado $$f'(1 \pm f) f_1'(1 \pm f_1) - (1 \pm f') f (1 \pm f_1') f_1$$

em equilíbrio $$(\tfrac{1}{f} \pm 1)(\tfrac{1}{f_1} \pm 1) = (\tfrac{1}{f'} \pm 1)(\tfrac{1}{f_1'} \pm 1)$$

conservação da energia (e do momentum)

$$e^{\beta(\epsilon-\mu)} e^{\beta(\epsilon_1-\mu)} = e^{\beta(\epsilon'-\mu)} \mathrm{e}^{\beta(\epsilon_1'-\mu)}$$

partículas de tipos diferentes: Bose, Fermi, Boltzmann

Coeficientes A e B de Einstein

radiação do corpo negro: lei de Planck   1917

intensidade espectral

$$I_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}-1} = \mathcal{D}_\nu n_\nu$$

emissão e absorção

$$\begin{aligned}
\frac{df_1}{dt} &= -[\text{absorção estimulada}] \\
&\quad +[\text{emissão espontânea}] + [\text{emissão estimulada}] \\
&= -B_{12}I_\nu f_1 + (A_{21} + B_{21}I_\nu)f_2 \\
&= C\left(-n_\nu\frac{f_1}{g_1} + (1+n_\nu)\frac{f_2}{g_2}\right)
\end{aligned}$$

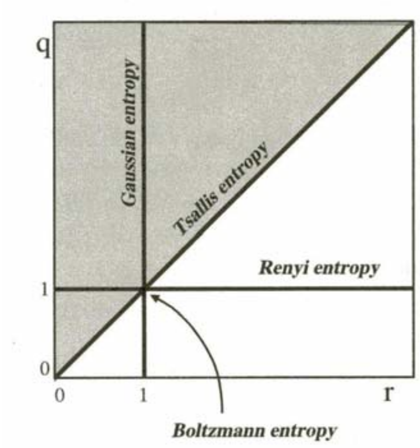
em equilíbrio $\quad \frac{f_2}{f_1} = \frac{g_2}{g_1}e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \qquad \hbar\nu = \Delta E \qquad$ Bohr

Entropias não extensivas

Boltzmann $S^B[p] = -\sum_i p_i \ln p_i$

Rényi $S_r^R[p] = \frac{1}{1-r} \ln \sum_i p_i^r$

Tsallis $S_q^T[p] = \frac{1}{1-q} \left(\sum_i p_i^q - 1\right)$



Sharma-Mittal $S_{qr}^{SM} = \frac{1}{1-q} \left(\left(\sum_i p_i^r\right)^{(1-q)/(1-r)} - 1 \right)$

Não-extensiva

$$S_{qr}^{SM}[AB] = S_{qr}^{SM}[A] + S_{qr}^{SM}[B] + (1-q) S_{qr}^{SM}[A] S_{qr}^{SM}[B]$$

sistemas fora do equilíbrio

difusão anómala

meios porosos

gases politrópicos

$$\frac{\partial \rho(\vec{x},t)}{\partial t} = Q\Delta\rho(\vec{x},t)^q$$

ruído multiplicativo

interacções de longo alcance (gravitação)

composição da energia $E + E' + aEE'$

controvérsia

domínio de aplicabilidade

determinação de q

temperatura, sistemas $q' \neq q$

Teoria da Resposta Linear

sistemas próximo do equilíbrio $\delta\mathcal{H}(t) = A'h(t)$

Teoria da resposta linear

Green (1952) Mori (1957)

Kubo (1957)

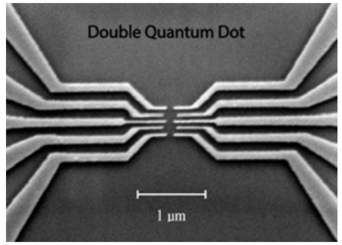
funções de correlação calculadas no equilíbrio

$$\frac{\delta A(t)}{\delta h(t')} = -\frac{i}{\hbar}\theta(t-t') < [A(t), A'(t')] >_{eq}$$

Teorema flutuação-dissipação relação Einstein $D = \frac{k_B T}{\Gamma}$

Formalismo de tempo imaginário $e^{-\beta\mathcal{H}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(-i\beta\hbar)}$

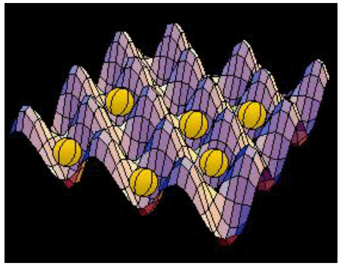
Sistemas Pequenos



fortemente desviados do equilíbrio

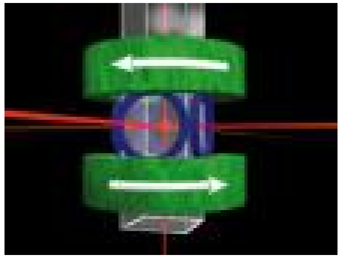
meso e nano-sistemas

spintrónica

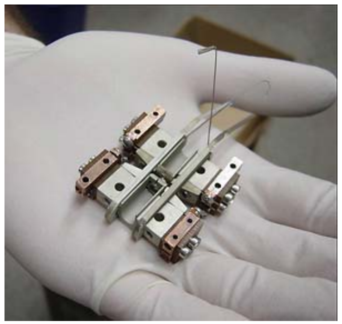


átomos frios

condensação de Bose-Einstein



motores biológicos moleculares



baixas temperaturas: quânticos

lasers intensos

Teoremas da Flutuação

Evans & Searles (1994)

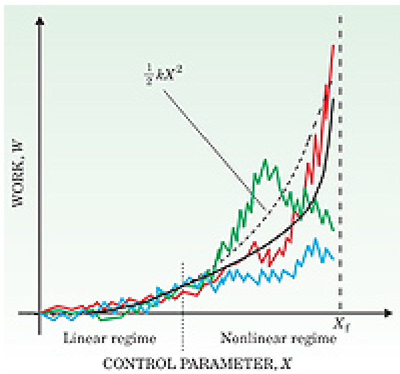
Gallavotti & Cohen (1995)

Jarzynski (1997)

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = \left\langle \exp(-\frac{W}{k_B T}) \right\rangle$$

Crooks (1999)

$$\frac{P_F(W)}{P_R(-W)} = \exp\left(\frac{W-\Delta G}{k_B T}\right)$$



simulações, experiências

Eq. de Boltzmann quântica

eq. de Liouville quântica

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho]$$

função de Wigner

$$\rho(\vec{x}, \vec{p}, t) = \int d^3y e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{y}}\psi(\vec{x} + \frac{\vec{y}}{2}, t)\psi^*(\vec{x} - \frac{\vec{y}}{2}, t)$$

evolução no tempo

$$\frac{\partial\rho(\vec{x},\vec{p},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{x}} - \frac{i}{\hbar}\left(V(\vec{x} + \frac{i\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial\vec{p}}) - V(\vec{x} - \frac{i\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial\vec{p}})\right)\right]\rho(\vec{x}, \vec{p}, t)$$

eq. de Lindblad

acoplamento a outro sistema ou banho

$$L(t)\rho_s = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H},\rho_s] + \sum_i \gamma_i \left(A_i \rho_s A_i^\dagger - \frac{1}{2} A_i^\dagger A_i \rho_s - \frac{1}{2}\rho_s A_i^\dagger A_i \right)$$

Markoviano, definida positiva

equação de Boltzmann quântica

formalismos de tempo real

Keldish, Schwinger

Baym, Kadanoff

Informação Quântica

- qubit
- informação e computação quânticas
  - computador quântico
    - computação paralela
    - segurança
  - encriptação quântica
- entanglement e coerência

- entropia

- interpretações da Mecânica Quântica

$$< A > = Tr \rho A$$

O Legado de Boltzmann