Sistemas finitos, términos no extensivos, fluctuaciones térmicas y ese tipo de cosas

M. Hoyuelos, M. Di Muro y P. Giménez

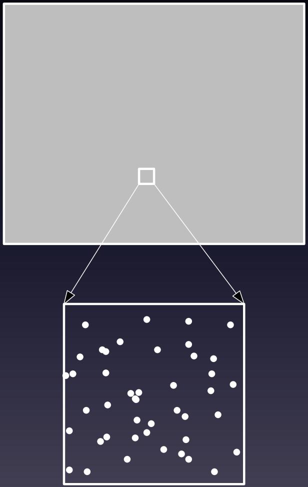
IFIMAR, Mar del Plata, Argentina

I F I M A R

CONICET

U N M D P

Introducción



Termodinámica
Energía libre F (extensiva)
de EOS

Mecánica estadística
$\tilde{F} = -T \ln \mathcal{Z}, \quad (k_B = 1)$

Términos no extensivos:
$\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - F$

Motivación: sistemas finitos

- Comparación de límite termodinámico con simulaciones numéricas en sistemas finitos.
- T. L. Hill, Thermodynamics of small systems (1964); D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and S. K. Schnell, Nanothermodynamics (2020), consideran términos no extensivos $<<$ otros efectos de tamaño finito.
- En sistemas con condiciones de contorno periódicas y levemente interactuantes, corrección dominada por términos no extensivos (J. I. Siepmann, I. R. McDonald, and D. Frenkel, *Finite size corrections to the chemical potential*, J. Phys.: Condens. Matter 4, 679, 1992).
- Objetivo: relacionar los términos no extensivos con las fluctuaciones térmicas (que se obtienen de la descripción termodinámica).

Origen de términos no extensivos

- Boltzmann: $\tilde{S} = \ln \Omega$
- Nro. de estados micro: $\Omega \sim 1/N!$
- Stirling: $\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + O(N^0)$
- Para gas monoatómico ideal:

$$\tilde{S} = \underbrace{S}_{\text{Sackur-Tetrode}} + \underbrace{O(\ln N)}_{\text{No extensivo}}$$

- Efecto de la superficie $\sim O(\text{Área}) \sim O(N^{2/3})$. Se reduce con cond. contorno periódicas y bajas interacciones.

Funciones de Massieu (TH) Ψ

- Subsistema de N partículas y energía interna U, con volumen V fijo. El entorno es un reservorio que fija el potencial químico μ y la temperatura T.
- Funciones de Massieu (termodinámicas) dadas por transformadas de Legendre:

$$\Psi(U, N) = S(U, N)$$
$$\Psi(\tfrac{1}{T}, N) = S(U, N) - \tfrac{1}{T}U$$
$$\Psi(\tfrac{1}{T}, \tfrac{\mu}{T}) = S(U, N) - \tfrac{1}{T}U + \tfrac{\mu}{T}N.$$

- U, N: promedios termodinámicos.

Funciones de Massieu (SM) $\tilde{\Psi}$

- Funciones de Massieu (mecánica estadística) dadas por transformadas (discretas) de Laplace:

$$
\begin{aligned}
e^{\tilde{\Psi}(\hat{U},\hat{N})} &= e^{\tilde{S}(\hat{U},\hat{N})} && = \Omega(\hat{U},\hat{N}) \\
e^{\tilde{\Psi}(\frac{1}{T},\hat{N})} &= \sum_{\hat{U}} e^{\tilde{\Psi}(\hat{U},\hat{N})} e^{-\frac{1}{T}\hat{U}} && = \mathcal{Z}_{\mathsf{C}}(\tfrac{1}{T},\hat{N}) \\
e^{\tilde{\Psi}(\frac{1}{T},\frac{\mu}{T})} &= \sum_{\hat{N}} \sum_{\hat{U}} e^{\tilde{\Psi}(\hat{U},\hat{N})} e^{-\frac{1}{T}\hat{U}+\frac{\mu}{T}\hat{N}} && = \underbrace{\mathcal{Z}_{\mathsf{GC}}(\tfrac{1}{T},\tfrac{\mu}{T})}_{\text{Func. de part.}}
\end{aligned}
$$

- $\hat{U},\hat{N}$: incluyen fluctuaciones.
- Aprox. límite termodinámico, $\hat{U} \simeq U$ y $\hat{N} \simeq N$. Quedan transf. de Legendre.

Energía libre (pequeño repaso)

- SM: $\tilde{\Psi}(\frac{1}{T}, N) = \ln \mathcal{Z}_{\mathsf{C}}(\frac{1}{T}, N) = -\frac{\tilde{F}(\frac{1}{T}, N)}{T}$
- TH:

$$\Psi(\tfrac{1}{T}, N) = S(U, N) - \tfrac{1}{T}U$$

$$\mathrm{d}\Psi = \underbrace{\tfrac{1}{T}\,\mathrm{d}U - \tfrac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N}_{\mathrm{d}S} - \mathrm{d}(\tfrac{1}{T}U) = -U\,\mathrm{d}\tfrac{1}{T} - \tfrac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \frac{1}{T}} = -U \qquad \frac{\partial \Psi}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}.$$

¿Diferencia $\Delta\tilde{\Psi} = \tilde{\Psi} - \Psi$?

- Demostramos (sin aproximaciones) que

$$\left\langle \frac{\partial\tilde{\Psi}(\frac{1}{T},\hat{N})}{\partial\hat{N}} \right\rangle = \frac{\partial\Psi(\frac{1}{T},N)}{\partial N}.$$

- Además,

$$\left\langle \frac{\partial\tilde{\Psi}(\frac{1}{T},\hat{N})}{\partial\hat{N}} \right\rangle = \frac{\partial\tilde{\Psi}(\frac{1}{T},N)}{\partial N} + \frac{1}{2}\frac{\partial^3\Psi(\frac{1}{T},N)}{\partial N^3}\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle,$$

con $\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle = -\frac{\partial N}{\partial(-\frac{\mu}{T})} = -\left(\frac{\partial^2\Psi(\frac{1}{T},N)}{\partial N^2}\right)^{-1}$

¿Diferencia $\Delta\tilde{\Psi} = \tilde{\Psi} - \Psi$?

- Por lo tanto,

$$\frac{\partial \Delta\tilde{\Psi}(\frac{1}{T}, N)}{\partial N} = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial N}\ln\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle,$$

o, integrando,

$$\Delta\tilde{\Psi}(\tfrac{1}{T}, N) = -\frac{1}{2}\ln\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle + c.$$

- Caso ideal,

$$\Delta\tilde{\Psi}_{\mathsf{id}}(\tfrac{1}{T}, N) = -\frac{1}{2}\ln\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle_{\mathsf{id}} + c.$$

¿Diferencia $\Delta\tilde{\Psi}_{\text{ex}} = \tilde{\Psi}_{\text{ex}} - \Psi_{\text{ex}}$?

- $\tilde{\Psi}_{\text{ex}} = \tilde{\Psi} - \tilde{\Psi}_{\text{id}}$.
- $$\Delta\tilde{\Psi}_{\text{ex}}(\tfrac{1}{T}, N) = -\frac{1}{2}\ln\frac{\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle}{\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle_{\text{id}}}.$$
- Resultado general:

$$\Delta\tilde{\Psi}_{\text{ex}}(\vec{X}^s, \vec{Y}^{r-s}) = -\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\det C}{\det C_{\text{id}}}\right).$$

con C: matriz de fluctuaciones.

Sistema de partículas

- Fluctuaciones $\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle = \dfrac{N}{\Gamma}$, con $\Gamma = \frac{1}{T}\frac{\partial\mu}{\partial\ln N}$
- Por lo tanto,

$$\frac{\tilde{F}_{\text{ex}}}{T} - \frac{F_{\text{ex}}}{T} = -\frac{1}{2}\ln\Gamma.$$

sirve para obtener ec. de Darken (Di Muro, Hoyuelos, PRE 104, 044104, 2021)

- Potencial químico de exceso:

$$\tilde{\mu}_{\text{ex}} - \mu_{\text{ex}} = -\frac{T}{2}\frac{\Gamma'}{\Gamma}$$

Cálculo numérico de $\tilde{\mu}_{\text{ex}}$

- $\tilde{\mu}_{\text{ex}}^{\text{num}} = \tilde{F}_{\text{ex}}(N+1) - \tilde{F}_{\text{ex}}(N) = \tilde{\mu}_{\text{ex}} + \tilde{\mu}'_{\text{ex}}/2 + O(N^{-2})$
- Por lo tanto,

$$\tilde{\mu}_{\text{ex}}^{\text{num}} - \mu_{\text{ex}} = -\frac{T}{2}\frac{\Gamma'}{\Gamma} + \frac{1}{2}\mu'_{\text{ex}}$$

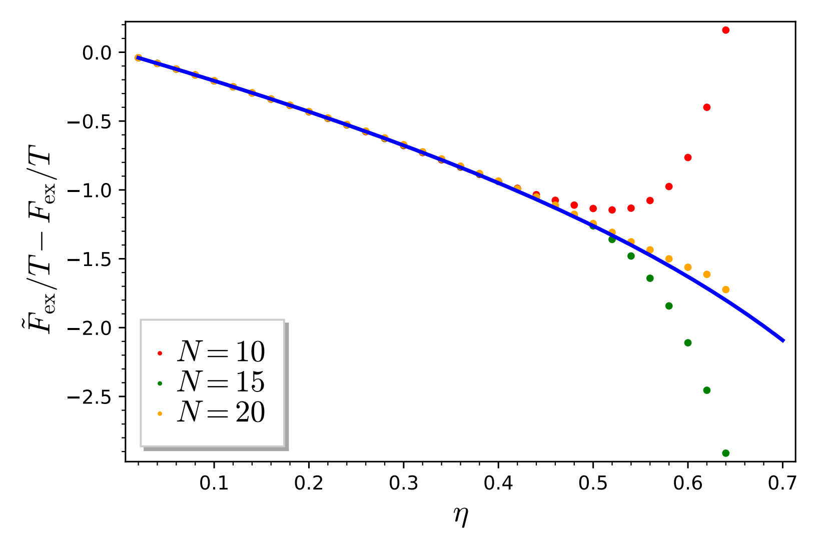
- Siepmann *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 4, 679 (1992):

$$\tilde{\mu}_{\text{ex}}^{\text{num}} - \mu_{\text{ex}} = \frac{1}{2N}\frac{\partial P}{\partial \rho}\left[1 - T\frac{\partial \rho}{\partial P} - \rho T \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)^2\right]$$

- Ecs. equivalentes usando que $\Gamma = \frac{1}{T}\frac{\partial P}{\partial \rho}$.

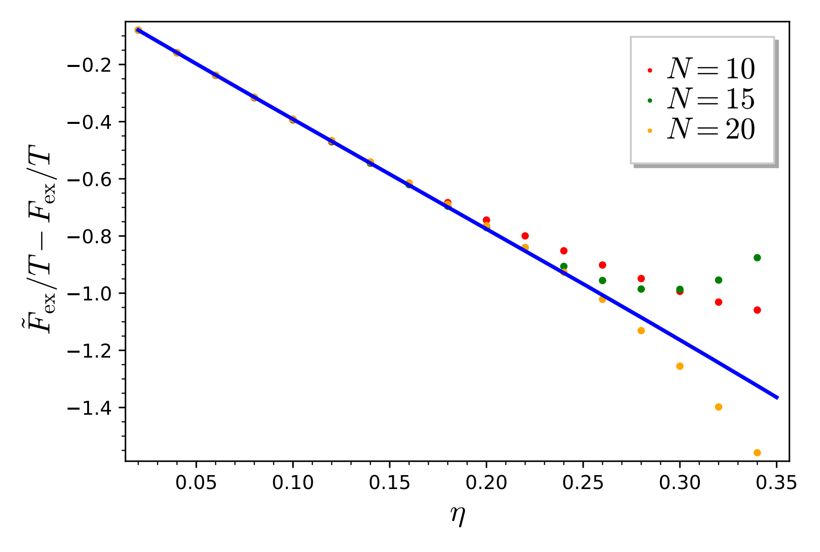
Discos duros

- EOS de A. Mulero *et al.*, Mol. Phys. 107:14, 1457 (2009).



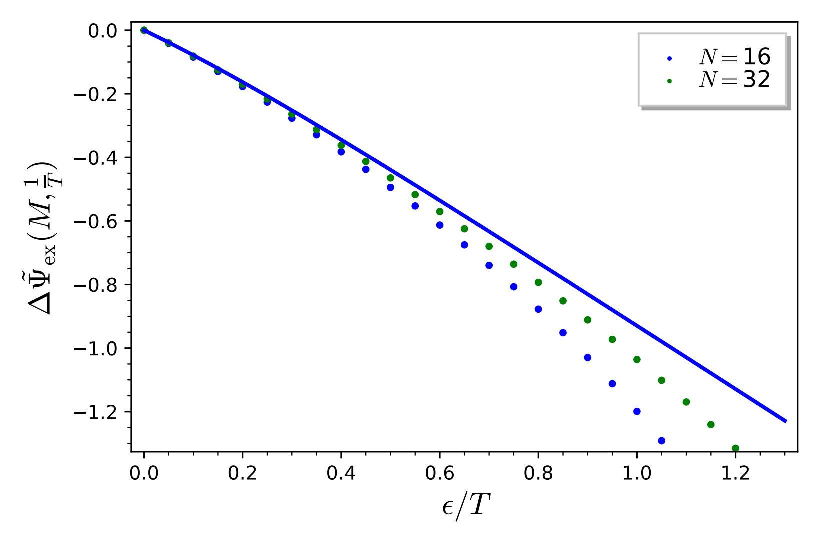
Esferas duras

- EOS de Carnahan y Starling, J. Chem. Phys. 51, 635 (1969).



Ising 1D, N espines cond. cont. per.

- $\Delta\tilde{\Psi}_{\text{ex}}(M, \frac{1}{T}) = -\frac{1}{2}\ln\frac{\langle(\Delta\hat{M})^2\rangle}{\langle(\Delta\hat{M})^2\rangle_{\text{id}}} \qquad M = N/2.$



Conclusiones

- Términos no extensivos en funciones de Massieu (típicamente la energía libre) son relevantes en sistemas finitos con condiciones de contorno periódicas y con baja interacción.

Conclusiones

- Términos no extensivos en funciones de Massieu (típicamente la energía libre) son relevantes en sistemas finitos con condiciones de contorno periódicas y con baja interacción.
- Otros términos (principalmente efectos de borde) pueden ser más relevantes en otras condiciones, analizadas en, por ejemplo, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and S. K. Schnell, Nanothermodynamics (2020).

Conclusiones

- Términos no extensivos en funciones de Massieu (típicamente la energía libre) son relevantes en sistemas finitos con condiciones de contorno periódicas y con baja interacción.
- Otros términos (principalmente efectos de borde) pueden ser más relevantes en otras condiciones, analizadas en, por ejemplo, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and S. K. Schnell, Nanothermodynamics (2020).
- **Términos no extensivos determinados por fluctuaciones térmicas** (dadas por ec. de estado termodinámico).

Conclusiones

- Términos no extensivos en funciones de Massieu (típicamente la energía libre) son relevantes en sistemas finitos con condiciones de contorno periódicas y con baja interacción.
- Otros términos (principalmente efectos de borde) pueden ser más relevantes en otras condiciones, analizadas en, por ejemplo, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and S. K. Schnell, Nanothermodynamics (2020).
- **Términos no extensivos determinados por fluctuaciones térmicas** (dadas por ec. de estado termodinámico).
- Simulaciones numéricas con esferas duras, discos duros y red de espines en 1D verifican el resultado teórico.

Conclusiones

- Términos no extensivos en funciones de Massieu (típicamente la energía libre) son relevantes en sistemas finitos con condiciones de contorno periódicas y con baja interacción.
- Otros términos (principalmente efectos de borde) pueden ser más relevantes en otras condiciones, analizadas en, por ejemplo, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and S. K. Schnell, Nanothermodynamics (2020).
- **Términos no extensivos determinados por fluctuaciones térmicas** (dadas por ec. de estado termodinámico).
- Simulaciones numéricas con esferas duras, discos duros y red de espines en 1D verifican el resultado teórico.
- https://arxiv.org/abs/2406.09969