Ensambles

Lectura: M. Kardar Cap. 4; R. K. Pathria & D. Beale Caps. 3.

» Ensamble canónico

Cuando el sistema no se encuentra aislado y puede intercambia calor con un reservorio $\mathcal{R}$, la energía del sistema $\mathcal{S}$ no es constante.
En $\mathcal{R}+\mathcal{S}$ está cerrado con $E_t \gg E_\mathcal{S}$, la probabilidad

$$P(\mu_\mathcal{S} \otimes \mu_\mathcal{R}) = \frac{1}{\Omega_{\mathcal{S}+\mathcal{R}}(E_t)} \quad \Rightarrow \quad P(\mu_\mathcal{S}) = \sum_{\mu_\mathcal{R}} P(\mu_\mathcal{S} \otimes \mu_\mathcal{R}) = \frac{\Omega_\mathcal{R}(E_t - E_\mathcal{S})}{\Omega_{\mathcal{S}+\mathcal{R}}}$$

O sea, $P(\mu_\mathcal{S}) \propto e^{\frac{1}{k_B} S_\mathcal{R}(E_t - E_\mathcal{S})}$. Desarrollo $S_\mathcal{R}$ como

$$S_\mathcal{R}(E_t - E_\mathcal{S}) \simeq S_\mathcal{R}(E_t) - E_\mathcal{S}\frac{\partial S_\mathcal{R}}{\partial E_\mathcal{R}} = S_\mathcal{R}(E_t) - \frac{E_\mathcal{S}}{T}$$

$$\boxed{P(\mu_\mathcal{S}) = \frac{e^{-\beta E_\mathcal{S}}}{Z(T)} \qquad Z(T) = \sum_{\mu_\mathcal{S}} e^{-\beta E_\mathcal{S}}}$$

Energía Interna U

$$U = \langle H \rangle = \sum_s E_s \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta}\sum_s e^{-\beta E_s}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z$$

$$F = U - TS \quad \Rightarrow \quad U = F + TS$$

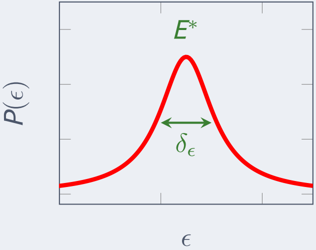
$$= F - T\frac{\partial F}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$$

$$= \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}$$

$\boxed{-\beta F = \ln Z \qquad \text{Toda la Termodinámica}}$

» La distribución de probabilidad de las energías

$$P(\epsilon) = \sum_s P(s)\delta(E_s - \epsilon) = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{Z}\Omega(\epsilon) = \frac{1}{Z}e^{\left[\frac{S(\epsilon)}{k_B} - \frac{\epsilon}{k_B T}\right]} = \frac{1}{Z}e^{-\beta\tilde{F}(\epsilon)}$$



¿Quién es E^*?

$$\langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 =$$

» Hamiltoniano Clásico

Sea un Hamiltoniano clásico $H = H(\{p, q\})$, la suma sobre microestados va con

$$d\Gamma_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3 q_i \, d^3 p_i}{h^3}, \quad \text{con lo cual}$$

$$Z(T) = \int d\Gamma_N \, e^{-\beta H(\{p,q\})}, \quad U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad F = -k_B T \ln Z$$

Hamiltonianos separables

Si $H = \sum H_k$

$$Z(T) = \frac{1}{N!} \prod_k \left(\int d\Gamma_N^{(k)} e^{-\beta H_k} \right)$$

$$F = \sum_k F_k \quad \& \quad U = \sum_k U_k$$

- Sistemas no interactuantes.
- Partículas libres.
- Grados de libertad internos.

» Gas Ideal

Para un Hamiltoniano de N partículas libres no interactuantes

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}.$$

Los microestados son $\{p_i, q_i\}$

» Espines en un campo magnético

N espines localizados, no interactuantes, que pueden orientarse arbitrariamente, $E = \sum_{i=1}^{N} E_i = \sum_i \boldsymbol{m}_i \cdot \boldsymbol{H} = -\mu_0 H \sum_i \cos\theta_i$. La función de partición es $Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N$

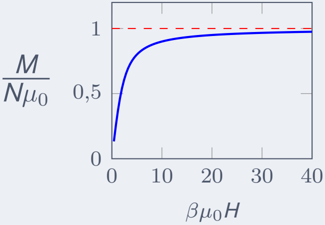
$$Z_1(\beta) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} e^{\beta\mu_0 H\cos\theta} \sin\theta d\theta = 2\pi \int_{-1}^{1} e^{\beta\mu_0 Hx} dx = \frac{2\pi}{\beta\mu_0 H}\left(e^{\beta\mu_0 H} - e^{-\beta\mu_0 H}\right)$$

$$= \frac{4\pi}{\beta\mu_0 H} \sinh \beta\mu_0 H$$

¿y la magnetización media M?

» Espines en un campo magnético (Cont.)

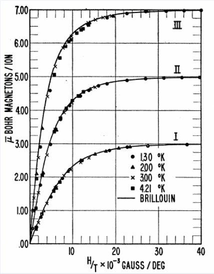
$$\frac{M}{N} = \langle \mu_0 \cos\theta \rangle = \mu_0 \left[\coth(\beta\mu_0 H) - \frac{1}{\beta\mu_0 H} \right]$$



Si $\beta\mu_0 H \ll 1$ (altas T),

$$M = N\frac{\mu_0^2}{3}\beta H$$

$$\boxed{\chi_T = \lim_{H\to 0} \left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_T \simeq N\frac{\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \qquad \text{Ley de Curie}}$$



[W.E Henry, 1952]

» Extensiones del canónico

En un caso más general donde la U cambia por el flujo de calor y el trabajo.

$$dU = TdS - dW = TdS + \boldsymbol{J}\cdot d\boldsymbol{x} \qquad \Rightarrow \qquad dS = \frac{dU}{T} - \frac{\boldsymbol{J}}{T}\cdot d\boldsymbol{x}$$

podemos pensar en reservorios de esas cantidades intensivas.

$$S_{\mathcal{R}}(E_t - E_{\mathcal{S}}, x_t - x_{\mathcal{S}}) \simeq S_{\mathcal{R}}(E_t) - E_{\mathcal{S}}\frac{\partial S_R}{\partial E_{\mathcal{R}}}\bigg|_x - x_{\mathcal{S}}\frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial x}\bigg|_{E_{\mathcal{R}}} = S_{\mathcal{R}}(E_t) - \frac{E_{\mathcal{S}}}{T} + x_{\mathcal{S}}\frac{J}{T}$$

$$P(\mu_{\mathcal{S}}, x) = \frac{1}{\tilde{Z}}e^{-\beta E_s}e^{\beta \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{x}}$$

Ejemplo: Ensamble Isobárico-Isotérmico: $J = -p$ y $x = V$

$$Z_{II} = \sum_{s,V} e^{-\beta E_s}\, e^{-\beta pV} \qquad U = -\frac{\partial \ln Z_{II}}{\partial \beta}\bigg|_{\beta p} \qquad \langle V\rangle = \frac{\partial \ln Z_{II}}{\partial \beta \boldsymbol{p}}\bigg|_{\beta}$$

» Canónico vía S estadística

Sea $S(\{p_{\mathcal{S}}\}) = -k_B \sum_{\mu_{\mathcal{S}}} p_\mu \ln p_\mu$, extremizo con los vínculos $\sum p_\mu = 1$ y $\sum p_\mu E_{\mu_{\mathcal{S}}} = \langle E \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial p_{\mu'}} \left[S - \lambda_1 \left(\sum p_\mu - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum p_\mu E_\mu - \langle E \rangle \right) \right] = 0$$

$$-k_B \ln p_{\mu'} - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_{\mu'} = 0$$

$$p_{\mu'} \propto e^{-\lambda_2 E_{\mu'}}$$